This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

UC-NRLF
$B 32 027

Digitized by Google

Chem. Technology / Chemical

LIBRARY

OF THE

UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Received JAN 7 1892, 18

Accessions No. 46702 Shelf No.

Digitized by Google

Carbolsäure

und

Carbolsäure-Präparate,

ihre Geschichte, Fabrikation, Anwendung und Untersuchung.

Von

Dr. H. Köhler,
Fabrikdirektor.

Mit 23 in den Text gedruckten Holzschnitten.

Berlin.
Verlag von Julius Springer.
1891.

Digitized by Google

TP 217
C3 K7

46702

Digitized by Google

A. I. L.

Dem Gedächtniss seines theuren Oheims

weiland

Dr. med. George Gavinzel

widmet diese Schrift

Der Verfasser.

Digitized by Google

Digitized by Google

Vorwort.

Die Carbolsäure, welche schon von jeher, in Folge ihrer antiseptischen und desodorisirenden Eigenschaften auch in mercantiler Beziehung eine grosse Rolle gespielt hat, ist durch die epochemachenden Erfindungen der Neuzeit, namentlich des Melinits und des rauchlosen Schiesspulvers, zu einem Handelsartikel ersten Ranges erhoben worden.

Dieser Umstand war es zunächst, der mir die Veranlassung zur Herausgabe des vorliegenden Werkchens bot. Ich ging dabei zugleich von der Ansicht aus, dass die Bearbeitung derartiger Monographien, die direkt aus der Praxis stammen, keine undankbare Aufgabe sei. Es dürfte gewagt erscheinen, angesichts des bewunderungswürdigen Werkes von Lunge über die Industrie des Steinkohlentheers, einem Theile derselben noch eine besondere Bearbeitung zu widmen. Indessen darf man dabei auch nicht übersehen, dass Lunge in seinem, wenn auch mit grosser Ausführlichkeit geschriebenen Werk dem vorliegenden Gegenstand doch nur einen bescheidenen Raum gewähren konnte, und dass namentlich seine Angaben über die Fabrikation krystallisirter Carbolsäure auf Mittheilungen Dritter beruhen. Ich bin daher der Meinung, dass auch der vorliegenden kleinen Schrift, deren Inhalt

Digitized by Google

die Frucht eigener langjähriger Erfahrungen, sowie die gesammte Literatur über Carbolsäure, soweit dieselbe für den Leserkreis des Buches von Interesse sein kann, bietet, namentlich mit Rücksicht auf die Bedeutung des Gegenstandes ihre Berechtigung nicht abzusprechen ist.

Soweit es zum besseren Verständniss nöthig erschien, sind in den Text instruktive Holzschnitte eingefügt worden, welche die Verlagshandlung mit bekannter Sorgfalt hat ausführen lassen. Möge dem Werkchen eine freundliche Aufnahme und wohlwollende Kritik beschieden sein.

Schkeuditz bei Leipzig,
October 1890.

Dr. Hippolyt Köhler.

Digitized by Google

Inhalts-Uebersicht.

Einleitung. Seite

1. Geschichte, Vorkommen und Bildung der Carbolsäure 1
2. Constitution und allgemeine Charakteristik der Carbolsäure . . 14

Fabrikmässige Gewinnung der Carbolsäure.

1. Extraktion der Carbolsäure 28
2. Reinigung der Phenolnatronlösung 45
3. Fällung der rohen Carbolsäure 49
4. Die rohe Carbolsäure 63
5. Rektifikation der rohen Carbolsäure 70
6. Weitere Reinigung der Carbolsäure 90
7. Betriebsresultate und Produktionsverhältnisse 95

Eigenschaften, Verhalten und Anwendung der Carbolsäure.

1. Eigenschaften und Verhalten 102
2. Handelssorten der Carbolsäure 116
3. Anwendung der Carbolsäure 118
4. Carbolsäurepräparate 132
   - Carbolsäurelösungen 133
   - Carbolsäurepulver 138
   - Carbolsäuretafeln etc. 142

Nachweisung, Bestimmung und Prüfung der Carbolsäure und Carbolsäurepräparate.

1. Reaktionen der Carbolsäure 146
2. Quantitative Bestimmung der Carbolsäure 155
3. Prüfung und Untersuchung carbolsäurehaltiger Substanzen . . . 164

Digitized by Google

Digitized by Google

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Einleitung.

1. Geschichte, Vorkommen und Bildung der Carbolsäure.

Im Jahre 1834 gelang es Runge[1]), aus den Oelen des Steinkohlentheeres nicht weniger als sechs verschiedene Körper im Zustande annähernder Reinheit abzuscheiden, denen er die folgenden, von ihren charakteristischen Eigenschaften abgeleiteten Namen beilegte: Kyanol, Leukol, Pyrrol, Carbolsäure, Rosolsäure, Brunolsäure.

Ersteres, bereits im Jahre 1826 von Unverdorben[2]) unter den Producten der trockenen Destillation des Indigos entdeckt und unter dem Namen Krystallin beschrieben, wurde erst durch die klassische Arbeit A. W. Hofmann's[3]) über die organischen Basen des Steinkohlentheers als identisch mit dem Krystallin sowie dem Benzidam Zinin's[4]) und dem Anilin Fritzsche's[5]) erkannt und spielt seither unter der letzten Bezeichnung eine hervorragende Rolle in der chemischen Industrie, speciell in der Industrie der Anilinfarbstoffe.

Der zweite dieser Körper, das Leukol, hat in neuerer Zeit an Bedeutung gewonnen, seitdem man seinen nahen Zusammenhang mit den Alkaloiden der Chinarinde hat kennen gelernt, und es gelungen ist, aus ihm, wenn auch nicht diese Alkaloide selbst, so doch Körper von ähnlicher, antipyretischer Wirkung auf den menschlichen Organismus darzustellen. Es war A. W. Hofmann[6]), welcher in seiner

[1]) Pogg. Ann. XXXI S. 65 u. 513; XXXII 308 u. 328. Berz. Jahresber. XV 417.

[2]) Pogg. Ann. VIII S. 397.

[3]) Ann. Chem. Pharm. XLVII. S. 37.

[4]) Bull. scient. de St. Pétersb. tom. X No. 18.

[5]) Bull. scient. de St. Pétersb. tom. VII No. 12, tom. VIII und tom. X No. 18.

[6]) loc. cit.

Digitized by Google

erwähnten Abhandlung darauf hinwies, dass dieser basische Körper dieselbe Zusammensetzung und denselben Geruch zeige, wie das von Gerhardt[7]) durch Destillation der erwähnten Alkaloide mit Kalihydrat erhaltene Chinolin; aber es gelang erst C. L. Reimer und E. Jacobsen[8]), die Identität beider festzustellen, indem sie nachwiesen, dass das Theerchinolin stets etwa 20 bis 25 Procent eines anderen basischen Körpers enthält, dem von Döbner und v. Miller[9]) im Jahre 1881 entdeckten Chinaldin, welches die Eigenschaften des Theerchinolins dermaassen maskirt, dass dasselbe bislang als verschieden von dem Chinolin aus Chinaalkaloiden gegolten hat, dessen Synthese erst vor wenigen Jahren von Zd. Skraup[10]) angegeben worden ist.

Die Carbolsäure, von welcher wir Reindarstellung und Ermittelung ihrer Zusammensetzung den Arbeiten Laurent's[11]) verdanken, ist von hervorragender Bedeutung geworden nicht nur für die Industrie, sondern namentlich in der Gesundheitspflege, wo sie als eines der wirksamsten Mittel zur Verhinderung von Gährung und Fäulniss als Antisepticum eine ungeheuere Anwendung anfindet. Gerhardt[12]), welcher sich mit dem Studium der chemischen Eigenschaften der Carbolsäure beschäftigte, schlug für sie den Namen „Phenol“ vor, welche Bezeichnung auch durch die Wissenschaft acceptirt worden ist; im Handel und im gewöhnlichen Leben hat sich dagegen die ursprüngliche Bezeichnung von Runge erhalten. Andere Bezeichnungen für die Carbolsäure, welche üblich waren und zum Theil noch sind, sind Phenylsäure, phenylige Säure, Phenolsäure, Phensäure, Spirol, Salicon.

Die Rosolsäure spielte lange Zeit eine grosse Rolle als Farbstoff, namentlich seit es Persoz[13]), sowie Kolbe und Schmitt[14]) unabhängig von einander gelungen war, sie durch Oxydation des Phenols herzustellen, wird aber mehr und mehr durch echtere Farbstoffe ver-

---

[7]) Ann. de Chim. et Phys. 3me sér. tom. VII S. 252.
[8]) Ber. d. d. chem. Ges. XVI S. 1082.
[9]) Ber. d. d. chem. Ges. XIV S. 2813 u. 2816 u. XV S. 3075.
[10]) Monatsh. für Chem. I. 327.
[11]) Ann. Chem. Pharm. XLIII S. 200.
[12]) Ann. Chem. Pharm. XLV S. 25.
[13]) Franz. Pat. 54910 vom 21. Juli 1861.
[14]) Ann. Chem. Pharm. CXIX S. 119 u. 169.

Digitized by Google

drängt; die Brunolsäure dagegen ist als ein Gemenge verschiedener Substanzen erkannt worden.

Von allen diesen und später noch im Steinkohlentheer entdeckten Körpern ist es namentlich die Carbolsäure, die vermöge ihrer vielseitigen Anwendung das Interesse selbst weitester Kreise lebhaft in Anspruch nimmt.

Schon 1832 hatte Reichenbach[15]) eine Substanz von ganz ähnlichen Eigenschaften aus Buchenholztheer isolirt, die er unter dem Namen Kreosot beschrieben hatte. Lange Zeit hielt man von manchen Seiten beide Körper für identisch, nur die Verwirrung der Begriffe, die dadurch hervorgerufen wurde, veranlasste ein eingehendes Studium der beiden Substanzen, welchem wir die genaue Kenntniss derselben zum grössten Theil verdanken. Es ist nicht ohne Interesse, die Geschichte dieses Kampfes näher zu betrachten; obgleich sowohl Runge, als auch Laurent nachwiesen, dass die von ihnen isolirte Carbolsäure trotz vieler Aehnlichkeiten von dem Kreosot Reichenbach's vollkommen verschieden ist, so glaubte doch letzterer in derselben sein Kreosot wiederzuerkennen, umsomehr, da er der Meinung war, dasselbe auch im Steinkohlen- und animalischen Theer gefunden zu haben. Gmelin schloss sich dieser Ansicht an; nach ihm sind die Carbolsäure Runge's, das Phenylhydrat Laurent's und das Kreosot Reichenbach's chemisch vollkommen identisch und unterscheiden sich nur durch den verschiedenen Grad der Reinheit von einander. Diese Anschauung wurde bald maassgebend, und die krystallisirte Carbolsäure kam nunmehr auch unter dem Namen „Kreosot“ in den Handel und verdrängte bald das echte, aus Holztheer erhaltene Product.

Indessen betonte Gorup-Besanez[16]) auf's Neue die Verschiedenheit zwischen Phenol und Kreosot, da es ihm nicht gelungen war, aus letzterem mit Salpetersäure Pikrinsäure und mit Salzsäure und Kaliumchlorat Chloranil zu erhalten. Dessenungeachtet trat keine Aenderung in der Anschauungsweise der Chemiker jener Zeit ein; ja, Gorup-Besanez zog sich sogar eine Rüge von Gmelin[17])

---

[15]) Schweigg. N. Jahrb. der Chem. u. Phys. VI S. 301 u. 345, VII S. 1 u. 57, VIII S. 57 u. 399.

[16]) Ann. Chem. Pharm. LXXVIII S. 231, LXXXVI S. 223, XCVI S. 39.

[17]) Dessen Handbuch der org. Chem. IV. Aufl. II. Bd. S. 625.

Digitized by Google

zu, weil er es unterlassen hatte, sein Kreosot selbst zu bereiten und sich mit dem Bezug desselben aus einer renommirten Materialhandlung (Batka) begnügt hatte.

Gorup-Besanez setzte indessen seine Untersuchungen fort und es gelang ihm, durch Einwirkung von Chlor auf Buchenholztheerkreosot Pentachlorxylon, $C_{13}H_7Cl_5O_3$, und Hexachlorxylon, $C_{13}H_6Cl_6O_3$ darzustellen, Verbindungen, welche den von Staedeler erhaltenen gechlorten Chinonen sehr ähnlich sind. Gerhardt rechnete die Formeln der Xylone in $C_8H_5Cl_3O_2$ und $C_8H_4Cl_4O_2$ um, wonach sie in der That als Homologe der Chlorchinone erschienen.

Neue Verwirrung brachte die Entdeckung des Kresols im Steinkohlentheeröl durch Williamson und Fairlie[18]), da dieses Homologe der Carbolsäure denselben Siedepunkt zeigte (203°), wie das Kreosot Reichenbach's. Dann kamen die bahnbrechenden Arbeiten von Hlasiwetz[19]), Hugo Müller[20]), Gorup-Besanez[21]) und Marasse[22]), welche endlich den vollgültigen Beweis brachten, dass Holztheerkreosot nichts mit Steinkohlentheerkreosot gemein hat. Es findet sich zwar etwas Phenol resp. Kresol[23]) im Buchenholztheerkreosot, aber der Hauptsache nach besteht dasselbe aus den Oxyphenolen Brenzcatechin $C_6H_4(OH)_2$ und Homobrenzcatechin $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$, sowie dem Methylester des ersteren (Guajacol) und des letzteren (Kreosol). Sonach ist also eine gewisse Verwandtschaft zwischen den beiden Kreosoten aus Buchenholz- und Steinkohlentheer nicht zu läugnen, wenngleich auch die Hauptbestandtheile derselben in Bezug auf ihre Zusammensetzung sich sehr wesentlich von einander unterscheiden.

Inzwischen gelang es dann Woehler[24]), das Phenol, wenn auch nur spurenweise, fertig gebildet im Castoreum (Bibergeil, Absonderung der Präputialdrüsen des Bibers) nachzuweisen. Pebal und Freund[25]) fanden dasselbe, oder doch seine Homologen, unter den

---

[18]) Ann. Chem. Pharm. XCII S. 319.

[19]) Ann. Chem. Pharm. CVI. S. 339.

[20]) Jahresber. 1864. S. 525.

[21]) Ann. Chem. Pharm. CXLIII S. 129.

[22]) Ann. Chem. Pharm. CLII S. 59.

[23]) Bräuninger, Ann. Chem. Pharm. CLXXXV S. 339. Tiemann und Mendelsohn, Ber. d. d. chem. Ges. X S. 59.

[24]) Ann. Chem. Pharm. LI S. 46 u. LXVII S. 360.

[25]) Ann. Chem. Pharm. CXV S. 19. Jahresber. 1860 S. 475.

Digitized by Google

Bestandtheilen des Erdöls von Galizien. Dessgleichen wiesen V. Markownikow und V. Ogloblin[26]) Carbolsäure in den Rückständen des kaukasischen Petroleums nach. Griffiths[27]) will das Phenol sogar in der Pflanze, und zwar in dem Stamme, den Nadeln und Zapfen der Kiefer (Pinus silvestris) gefunden haben. Es gelang ferner Staedeler[28]), Lieben[29]) und Landoldt[30]), Phenol in geringer Menge im Harne von Menschen, Kühen und Pferden nachzuweisen. Nach Engel beträgt die Menge des ausgeschiedenen Phenols beim Menschen, der zur Hälfte Pflanzenkost geniesst, in 24 Stunden circa 0,015 gr. Munk[31]) fand bei gemischter Kost in 1 Liter Menschenharn 0,004 gr. Phenol, welche Menge sich, wie Salkowski gezeigt hat bei pathologischen Verhältnissen auf 1,5575 gr. steigern kann.

Diese Angaben konnten von Hoppe-Seyler[32]) und Buliginski[33]) lediglich bestätigt werden; zugleich haben diese Forscher aber gezeigt, dass das Phenol im Harn nicht als solches vorkommt, sondern ein Zersetzungsproduct anderer darin enthaltener Substanzen, wahrscheinlich des Indicans und der Hippursäure ist und demnach im Harn nicht präformirt enthalten ist. Es gelang dann kurze Zeit darauf Baumann[34]) nachzuweisen, dass das Phenol und mit ihm verwandte Substanzen in ätherartiger Verbindung mit Schwefelsäure im Harn enthalten sind, und die identische Verbindung durch Einwirkung von pyroschwefelsaurem Kali auf Phenolkalium synthetisch darzustellen[35]).

Die drei bekannten Phenolsulfosäuren

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\SO_3H\end{matrix}$$

sind mit der Phenolschwefelsäure von Baumann isomer, durch ihre

---

[26]) Chem. Centralbl. XII S. 607.

[27]) Chem. News XLIX S. 95.

[28]) Ann. Chem. Pharm. LXXVII S. 18.

[29]) ibid. Suppl. VII S. 240.

[30]) Ber. d. d. chem. Ges. IV S. 770.

[31]) Ber. d. d. chem. Ges. IX. S. 1596.

[32]) Arch. f. Physiol. V S. 470.

[33]) Med. Chem. Unters. von Hoppe-Seyler II, 1867, S. 234.

[34]) Arch. f. die ges. Physiol. XII S. 69 u. XIII S. 285. Ber. d. d. chem. Ges. IX. S. 54.

[35]) Ber. d. d. chem. Ges. IX S. 1715. Zeitsch. f. phys. Chem. II S. 335.

Digitized by Google

Eigenschaften aber ebenso wie durch ihre Darstellungen als wahre Sulfosäuren charakterisirt, während sowohl die Darstellung wie auch die leichte Spaltung durch Kochen mit Säure zu Phenol und Schwefelsäure die letztere als Aethersäure $C_6H_5O - SO_2 - OH$ erkennen lassen.

Zur Erklärung der Herkunft der geringen Mengen Phenol- und Kresolschwefelsäure im Harn von Menschen und Hunden, die sehr regelmässig darin auftreten, fehlten zunächst genügende Gesichtspunkte. Das reichlichere Auftreten derselben im Harn von Pflanzenfressern schien aus der complicirteren Nahrung und dem Reichthum derselben an aromatischen Substanzen erklärlich, bei genauerer Untersuchung zeigte sich, dass sowohl im Pferde- und Rinderharn[36]), als auch im Menschenharn[37]) die Masse der bei der Destillation mit Schwefelsäure erhaltenen Phenole hauptsächlich aus Parakresol, nur zum geringsten Theil aus Phenol besteht, und dass Orthokresol nur in geringen Spuren darin auftritt. Aus einer Reihe von anderen Untersuchungen geht gleichfalls hervor, dass die Phenole im Harn nicht aus Phenolen in der Nahrung herrühren konnten. So fanden sich diese Aetherschwefelsäuren auch im Harn bei reiner Fleischkost; Senator[38]) wies geringe Mengen davon im Harn von neugeborenen Kindern, in einzelnen Fällen auch im Fruchtwasser nach, während es Christiani[39]) gelang, aus dem Harn von Hühnern, nur bei Fleischfütterung, nicht bei vegetabilischer Ernährung, dieselben nachzuweisen. Bei Bauchfellentzündung mit Darmverschluss beobachtete Salkowski[40]) nicht allein bedeutende Zunahme der gepaarten Schwefelsäureverbindungen, sondern auch Zunahme der mit Schwefelsäure verbundenen Phenole. Die Ausscheidungsverhältnisse der gepaarten Schwefelsäureverbindungen im Menschenharn wurden von v. d. Velden[41]), Baumann und Herter ermittelt,

---

[36]) Baumann, Ber. d. d. chem. Ges. IX S. 1389. Preusse, Zeitschr. für physiol. Chem. II S. 355.

[37]) Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chem. IV S. 204.

[38]) Zeitschr. f. physiol. Chem. IV S. 1.

[39]) Zeitschr. f. physiol. Chem. II S. 273.

[40]) Ber. d. d. chem. Ges. IX S. 1595, X S. 842. Centralbl. f. d. med. Wiss. 1876 S. 818, 1878 No. 31 u. 32. Arch. f. pathol. Anat. LXXIII S. 409.

[41]) Centralbl. f. d. med. Wiss. 1876 No. 49. Arch. f. pathol. Anat. LXX.

Digitized by Google

und Brieger[42]) untersuchte die Schwankungen der Ausscheidung bei verschiedenen Krankheiten, wies die Zunahme der Phenole im Harn bei septischen Erkrankungen nach und beobachtete auch die Zunahme der Phenole im Harn nach Einbringung von Tyrosin in den Magen. Es gelang ihm[43]) ferner, Phenol im jauchigen Eiter des Menschen neben Oxyphenylessigsäure nachzuweisen. Weiterhin fand Baumann[44]), dass bei der Fäulniss von Eiweissstoffen mit Pankreas Phenole gebildet werden, von denen er und Brieger[45]) nachwiesen, dass sie zum grössten Theil aus Parakresol bestehen; Weyl[46]) konnte Kresol und Phenol bei der Einwirkung von der Fäulniss auf Tyrosin erhalten, und die weiteren Untersuchungen Baumann's ergaben, dass dieser Körper eine ganze Reihe von Zersetzungen im Darme oder ausserhalb erleidet, wenn zugleich der Luftzutritt nicht ganz ausgeschlossen ist; von den so entstehenden Zersetzungsproducten sind alle bis auf ein Zwischenglied dieser Kette dargestellt und ihr Vorkommen im Harn von Menschen und Thieren nachgewiesen worden.

Der Uebergang vom Tyrosin zum Phenol wird von Baumann[47]) in folgender Weise aufgefasst:

$$\underset{\text{Tyrosin}}{C_9H_{11}NO_3} + H_2 = \underset{\text{Hydroparacumarsäure}}{C_9H_{10}O_3} + NH_3$$

$$C_9H_{10}O_3 = \underset{\text{Paraaethylphenol}}{C_8H_{10}O} + CO_2$$

$$C_8H_{10}O + O_2 = \underset{\text{Paroxyphenylessigsäure}}{C_8H_8O_3} + H_2O.$$

$$C_8H_8O_3 = \underset{\text{Parakresol}}{C_7H_8O} + CO_2$$

$$C_7H_8O + O_2 = \underset{\text{Paraoxybenzoësäure}}{C_7H_6O_3} + H_2O$$

$$C_7H_6O_3 = \underset{\text{Phenol.}}{C_6H_6O} + CO_2$$

---

[42]) Centralbl. f. d. med. Wiss. 1878 No. 30. Zeitschr. f. phys. Chem. II S. 241.

[43]) Zeitschr. f. physiol. Chem. V S. 366.

[44]) Zeitschr. f. physiol. Chem. I S. 60 u. III S. 250.

[45]) Zeitschr. f. physiol. Chem. III S. 149.

[46]) Zeitschr. f. physiol. Chem. III S. 312.

[47]) Ber. d. d. chem. Ges. XII S. 1450, XIII S. 279.

Digitized by Google

Da es E. und H. Salkowski[48]) gelungen ist, die Paraoxyphenylessigsäure als Product der Fäulniss von Harnsubstanz oder Eiweiss zu erhalten, so sind alle diese Zwischenglieder bei der Fäulniss des Eiweiss oder des Tyrosin und im Harn nachgewiesen bis auf das Paraaethylphenol und die Paraoxybenzoësäure. Desgleichen ist auch der theilweise Uebergang des Parakresol in Paraoxybenzoësäure im Organismus und ebenso der Uebergang von Paraoxybenzoësäure in Phenol und Kohlensäure durch Baumann[49]) sicher beobachtet.

Die Bildung von Phenol direkt aus Benzol im thierischen Organismus ist zuerst von Schultzen und Naunyn[50]) beobachtet worden. Sie fanden, dass Benzol, Hunden beigebracht, im Harn als Phenol wieder ausgeschieden wird. Munk[51]) bestätigte diese Beobachtung und Baumann wies nach, dass das Phenol auch hierbei im Harn als Phenolschwefelsäure erscheint. Diese Umwandlung ist natürlich keine quantitativ genaue, da das Phenol selbst zum Theil in anderer Weise zersetzt wird. Genauere Angaben hierüber haben Tauber[52]), Schaffer[53]) Baumann und Preusse[54]) sowie Nencki und Giacosa[55]) gemacht.

Obgleich die Carbolsäure, wie wir später sehen werden, ein einfaches Oxyderivat des Benzols ist, so war es trotz aller Bemühungen in dieser Richtung bislang doch nicht gelungen, durch direkte Sauerstoffzufuhr aus dem Benzol Phenol zu gewinnen. Es war Hoppe-Seyler[56]) vorbehalten, diese Synthese zuerst auszuführen, und sie gelang ihm durch Schütteln von Benzol mit Wasser und Palladiumwasserstoff, wobei er neben anderen wasserlöslichen Oxydationsprodukten Phenol in geringer Menge nachweisen konnte. Nach Leeds[57]) erhält man es in reichlicherer Menge neben Oxalsäure, wenn man Phosphor mit wenig Wasser überschüttet, Benzol zufügt und das

---

[48]) Ber. d. d. chem. Ges. XII S. 648 u. 1438.
[49]) Ber. d. d. chem. Ges. X S. 685.
[50]) Arch. f. Anat. u. Physiol. 1867 S. 340.
[51]) Arch. f. die ges. Physiol. XII S. 146.
[52]) Zeitschr. f. physiol. Chem. II S. 366.
[53]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. XVIII S. 282.
[54]) Zeitschr. f. physiol. Chem. III S. 156.
[55]) ibid. IV. S. 336.
[56]) Ber. d. d. chem. Ges. XII S. 1551.
[57]) Ber. d. d. chem. Ges. XIV S. 975.

Digitized by Google

Gemisch dem direkten Sonnenlicht aussetzt. In beiden Fällen wird die Oxydation durch das gebildete Wasserstoffsuperoxyd bewirkt, welches auch schon für sich allein im Stande ist, das Benzol nach der Gleichung

$$C_6H_6 + HO - OH = C_6H_5OH + HOH$$

unter gleichzeitiger Bildung von Wasser zu oxydiren.

Endlich gelang es auch noch Friedel und Crafts[58]) vermittelst der von ihnen entdeckten, ebenso eleganten als vielseitigen Reaction mit Chloraluminium das Phenol auf direktem Wege aus Benzol zu erhalten, indem sie Sauerstoff in kochendes Benzol einleiteten, welches mit Chloraluminium versetzt war:

$$C_6H_6 + O = C_6H_5 - OH.$$

Alle diese Methoden liefern indessen nur geringe Mengen von Phenol, und sie können daher nur als interessante Bildungsweisen gelten. Reichlicher erfolgt dessen Bildung aus Benzol auf indirektem Wege, doch finden bis heute die folgenden Verfahren zur Darstellung der Carbolsäure im Grossen nur beschränkte Anwendung. Es sind vornehmlich zwei Verfahrungsweisen, welche hier in Frage kommen, und welche überhaupt für die Darstellung von Phenolen von der grössten Wichtigkeit geworden sind.

Der eine Weg besteht darin, dass man das Benzol nitrirt, das Nitrobenzol in Anilin überführt, hieraus das Diazoderivat erzeugt, und dies durch Kochen seiner Lösung in Phenol überführt. Es war Hunt[59]), welcher zuerst gefunden hatte, dass beim Behandeln von salzsaurem Anilin mit salpetrigsaurem Silber unter Stickstoffentwickelung Phenol gebildet wird. A. W. Hofmann[60]) erhielt es ferner durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin, welche Bildungsweise von Mathiesen[61]) bestätigt wird, aber erst in neuerer Zeit hat dieselbe durch die bewunderungswürdigen Untersuchungen von Peter Griess über die Diazoverbindungen ihre richtige Interpretation gefunden. Griess hat gezeigt, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Amidoverbindungen zunächst keine Stickstoffentwickelung auftritt, sondern, dass Körper erhalten werden, welche nicht allein den Stickstoff des angewandten Amidoderivats,

[58]) Bull. de la soc. chim. XXXI S. 463.
[59]) Ann. Chem. Pharm. LXXIV S. 285.
[60]) Ann. Chem. Pharm. LXXV S. 359.
[61]) Ann. Chem. Pharm. CVIII S. 212.

Digitized by Google

sondern auch den der salpetrigen Säure enthalten. Er hat ferner gezeigt, dass diese complicirt zusammengesetzten Sticksoffverbindungen, die er als „Diazoverbindungen“ bezeichnete, sich mit ausnehmender Leichtigkeit unter Stickstoffentbindung zersetzen, wobei dann jene Substanzen entstehen, deren Bildung man schon früher wahrgenommen hatte.

Kocht man dementsprechend die wässerige Lösung eines Diazobenzolsalzes, so entsteht unter Stickstoffentwickelung Phenol:

$$C_6H_5N = NCl + H_2O = N_2 + HCl + C_6H_5.OH.$$

Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist es bei dieser Reaktion indessen gut, das Sulfat anzuwenden und die kochende Lösung mit Schwefelsäure zu versetzen, wodurch Harzbildung vermieden wird. Bei Anwendung des Nitrats des Diazobenzols bildet sich Nitrophenol, wesshalb dasselbe für diesen Zweck nicht zu gebrauchen ist.

Der zweite Weg ist von A. Kekulé[62]) und gleichzeitig und unabhängig von ihm von A. Wurtz[63]) und von Dusart[64]) angegeben worden. Er beruht auf der Zersetzung der Benzolsulfosäure durch schmelzendes Kali und ist, wie der vorhergehende, für alle Phenole gültig. Der Vorgang, nach welchem die Umwandlung stattfindet, lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_5SO_3H + KOH = SO_3KH + C_6H_5.OH.$$

Dieser Process ist von Degener[65]) einem eingehenden Studium in Bezug auf seinen quantitativen Verlauf unterworfen worden, und er hat durch eine Reihe von Versuchen die Ausbeute an Phenol unter den verschiedensten Bedingungen festgestellt. Er hat gefunden, dass die Bildung von Phenol am reichlichsten erfolgt bei alleiniger Anwendung von Kali und dass die sich bildende Menge desselben proportional der Temperatur und der Menge des erwähnten Alkalis wächst. Unter sonst gleichen Bedingungen geht die Umsetzung bei

---

[62]) Dessen Lehrb. der org. Chem. III. Bd. S. 3. Zeitschr. f. Chem. N. F. III S. 193. Compt. rend. LXIV S. 752.

[63]) Compt. rend. LXIV S. 749. Bull. soc. chim. [2] VIII S. 197. Instit. 1847 S. 114. Ann. Chem. Pharm. CXLIV S. 121. Zeitschr. f. Chem. 1867 S. 299. Journ. f. pr. Chem. CII S. 430. Chem. Centr. Bl. 1868 S. 49. Phil. Mag. [4] XXXIV S. 512.

[64]) Zeitschr. f. Chem. N. F. III S. 301. Compt. rend. LXIV S. 859.

[65]) Journ. f. pr. Chem. N. F. XVII S. 394. Staedels Jahresber. 1878 S. 303.

Digitized by Google

Anwendung von Natron in ungemein geringerem Maasse vor sich, steigert sich jedoch auch mit erhöhter Temperatur und mit vermehrtem Natronzusatz. Bei gleichzeitiger Anwendung von Kali und Natron ist die Ausbeute allerdings grösser, als bei alleinigem Gebrauch von Natron, bleibt aber weit hinter der zu erwartenden mittleren Menge zurück. Die beste Ausbeute, 96,23 Proc. der theoretischen, wurde beim Schmelzen von 1 Mol. benzolsulfosauren Kalium mit 6 Mol. Kalihydrat bei 252° erhalten. Der bedeutende Ueberschuss an Alkali, welcher hier zur Verwendung kommt, befördert nicht allein die Reaktion, sondern er verhindert zu gleicher Zeit als Verdünnungsmittel eine Ueberhitzung der Schmelze.

Es verdient an dieser Stelle hervorgehoben zu werden, dass die gleiche Reaktion mit den Monohalogenderivaten des Benzols weder mit wässerigem, noch mit schmelzendem Kali gelingt. Durch die ausserordentlich feste Bindung der Haloide im Kerne aromatischer Kohlenwasserstoffe ist ein direkter Austausch derselben gegen Hydroxyl nur möglich, wenn negative Elemente oder Radicale (NO_2) sich neben dem Halogen befinden. So entsteht durch Kochen von Nitrochlorbenzol mit Kalilauge Nitrophenol:

$$C_6H_4Cl \cdot NO_2 + KOH = C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot OK + KCl + H_2O.$$

Es ist ferner gelungen, durch Erhitzen von Monobrombenzol mit Natriummethylat auf 220° Phenol neben Methylphenyläther zu erhalten; Para-dibrombenzol liefert mit dem gleichen Reagenz schon bei 150° die Monobrom- und das symmetrische Tribrombenzol sogar schon unter 120° die Dibromderivate dieser Verbindungen.

Einzelne aromatische Substanzen von complicirterer Zusammensetzung geben hingegen bei glatt verlaufenden Zersetzungen als Hauptprodukt Phenol. So z. B. zerfallen die drei isomeren Oxybenzoesäuren[66]) geradezu in Kohlensäure und in Phenol:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} = CO_2 + C_6H_5 \cdot OH.$$

Diese Bildungsweise des Phenols ist die umgekehrte Reaktion der Umwandlung des Phenols in Salicylsäure und hat den Anstoss

---

[66]) Graebe, Ann. Chem. Pharm. CXXXIX 143. Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. [3] VII S. 215. Ann. Chem. Pharm. XLV S. 19. Journ. f. prakt. Chem. XXVIII S. 84. Rosenthal, Zeitschr. f. Chem. 1869 S. 627. Klepl, Journ. f. pr. Chem. N.F. XVIII S. 159. Ber. d. d. chem. Ges. 1883 S. 795.

Digitized by Google

zu jener für Technik und Wissenschaft gleich werthvollen Synthese gegeben.

Berthelot[67]) erhielt die Carbolsäure beim Durchleiten von Alkohol oder Essigsäure in Dampfform durch ein glühendes Rohr. Zur Erklärung dieser Bildungsweise aromatischer Substanzen nimmt er an, dass bei dieser Condensation das Acetylen eine hervorragende Rolle als Zwischenprodukt spielt, indem sich aus diesem die complicirteren Substanzen der aromatischen Reihe aufbauen. In der That ist es ihm auch gelungen, das Benzol und andere aromatische Kohlenwasserstoffe durch Erhitzen von Acetylen auf eine sehr hohe Temperatur zu erhalten:

$$3C_2H_2 = C_6H_6.$$

Späterhin gelang ihm sogar auch die Synthese des Phenols[68]) aus Acetylen, indem er dieses in rauchender Schwefelsäure löste und das Produkt mit Aetzkali schmolz. Hierbei bildet sich als Zwischenprodukt zunächst Benzolsulfosäure, welche bei der Einwirkung des Alkali in Phenol übergeht.

In geringer Menge wird die Carbolsäure auch bei manchen Zersetzungen des Glycerins gebildet. So fanden Linnemann und von Zotta[69]) dieselbe unter den Produkten der Destillation von Glycerin mit Chlorcalcium. Tollens[70]) beobachtete Phenol unter den Nebenprodukten der Bereitung von Allylalkohol aus Glycerin; Gautier[71]) endlich constatirte die Anwesenheit von Phenol unter den Oxydationsprodukten des Glycerins.

Gräbe[72]) erhielt Phenol bei der Reduktion von Anisol mit Jodwasserstoffsäure:

$$C_6H_5 . O . CH_3 + JH = C_6H_5 . OH + CH_3J.$$

Auch manche complicirter zusammengesetzten Substanzen liefern bei der gleichen Reaktion unter anderen Produkten Phenol. So gelang

---

[67]) Chimie, fondée sur la synthèse t. I S. 69 u. 71. Ann. Chem. Pharm. CXXXIX S. 281.

[68]) Compt. rend. LXVIII S. 539. Journ. f. pr. Chem. CVII S. 189. Polyt. Centralbl. 1869 S. 1120.

[69]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VIII S. 254. Jahresber. 1871 S. 400.

[70]) Ber. d. d. chem. Ges. V. S. 78. Zeitschr. f. Chem. 1871 S. 528. Jahresber. 1872 S. 326.

[71]) Ber. d. d. chem. Ges. X S. 1180.

[72]) Ann. Chem. Pharm. CXXXIX S. 149. Journ. f. pr. Chem. C S. 178.

Digitized by Google

es Liebermann[73]); bei der Reduktion von Rosanilin mit Wasser und Jodwasserstoffsäure Phenol abzuscheiden, und Prunier[74]) konnte dasselbe unter den Produkten der Reduktion des Quercits nachweisen.

A. Michaelis[75]) bemerkte die Bildung von Phenol beim Schmelzen von Benzarsinsäure mit Kalihydrat; J. Hertzig[76]) fand, dass beim Schmelzen von o-Phenolsulfosäure mit Kali nicht ausschliesslich Brenzkatechin entsteht, sondern dass ein Theil der Sulfosäure unter Rückbildung von Phenol zersetzt wird.

Durch Destillation von Kampher über Chlorzink erhielt Rommier[77]) neben Kresol auch Phenol. Carbolsäure entsteht ferner bei der trockenen Destillation vieler organischer Verbindungen. So beobachtete E. Kopp deren Anwesenheit unter den Destillationsprodukten des Benzoëharzes, Wöhler unter denen des Harzes von Xanthorrhaea hastilis und Chinasäure, Boedeker unter jenen des chromsauren Pelosins, und Baumstark[78]) wies sie in den Destillationsprodukten der Cholsäure nach. In reichlicherer Menge findet sich die Carbolsäure im Theer von Holz[79]), Braunkohlen[80]), Knochen[81]) etc., und sie ist es, welche diesen Produkten ihren antiseptischen Charakter verleiht.

Die Bildung des Phenols aus diesen Substanzen ist noch nicht genügend aufgeklärt; möglicherweise ist es ein direktes Zersetzungsprodukt des Rohmaterials, oder aber seine Entstehung erfolgt durch Condensation von Kohlenwasserstoffen mit Wasser im Entstehungszustand:

$$C_6H_6 + H_2O = C_6H_5 . OH + H_2.$$

Die Bildung der Carbolsäure aus ihren höheren Homologen will

---

[73]) Ber. d. d. chem. Ges. V S. 146 und VI S. 952.

[74]) Ber. d. d. chem. Ges. IX S. 1933.

[75]) Ibid. XIII S. 2177.

[76]) Monatsh. f. Chem. I S. 664. Ber. d. d. chem. Ges. XIII S. 2233.

[77]) Compt. rend. LXVIII S. 930. Ann. Chem. Pharm. CLII S. 125. Jahresber. 1869 S. 458.

[78]) Ber. d. d. chem. Ges. VI S. 1377.

[79]) Marasse, loc. cit.

[80]) Rosenthal, Chem. Ztg. 1890. S. 870.

[81]) H. Weidel und G. L. Ciamician, Monatsh. f. Chem. I. S. 279. Staedel's Jahresber. 1880 S. 413.

Digitized by Google

Gladestone[82]) beobachtet haben, als er ein Gemisch von Phenol und Kresol (gewöhnliche, rohe Carbolsäure) mit Chlorcalcium oder Chlorzink stehen liess. Unter Dunkelfärbung fiel der Siedepunkt des Gemisches, und beim Destilliren blieb eine zähe schwarze Masse zurück. Weitere Bestätigung hat diese Beobachtung unseres Wissens bislang nicht gefunden.

Wir haben in dem vorstehenden Kapitel absichtlich das Vorkommen und die Bildungsweisen der Carbolsäure mit möglichster Ausführlichkeit behandelt, und auch der Processe und Zersetzungen, bei denen das Auftreten derselben constatirt worden ist, in möglichst vollständiger Weise gedacht, einestheils, um zu zeigen, dass die Carbolsäure eine der am häufigsten auftretenden Substanzen ist, dann aber auch, um dem mit ihrer Fabrikation Beschäftigten die Mittel und Wege zu zeigen, mit denen es möglich ist, sie auf einem anderen, als dem seither üblichen Wege darzustellen. Obgleich gegenwärtig die Aussicht, Carbolsäure gewinnbringend auf synthetischem Wege zu erzeugen, immer noch eine sehr geringe ist, so hat gleichwohl die Bad. Anilin- und Sodafabrik[83]) in Ludwigshafen a. Rh. eine solche in den Handel gebracht, welche sich von der aus Steinkohlentheer gewonnenen dadurch auszeichnet, dass sie chemisch rein ist; ihr Schmelzpunkt liegt bei 41—42° und sie siedet constant bei 181° (Thermometer ganz im Dampf). Sie unterscheidet sich namentlich durch ihren schwachen, reinen Geruch von der aus Theer gewonnenen Säure und wurde daher bei ihrem Erscheinen auf dem Markte freudig begrüsst; seit sich indessen gezeigt hat, dass auch sie die fatale Eigenschaft des Rothwerdens[84]) besitzt, ist das Interesse für dieselbe merklich gesunken[85]).

2. Constitution und allgemeine Charakteristik der Carbolsäure.

Die Carbolsäure gehört einer Klasse von Verbindungen an, die wir unter der Bezeichnung „Phenole“ zusammenfassen, Hydroxylderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche das Radical OH

[82]) Chem. News II S. 98. Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1861 S. 61. Journ. f. pr. Chem. LXXXII S. 514. Jahresber. f. Chem. 1860 S. 407.

[83]) Chem. Ztg. 1890.

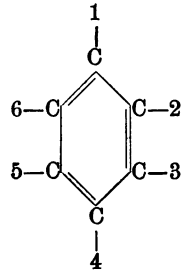
[84]) Schneider, Pharm. C. H. N. F. 1890 XI S. 68.

[85]) Handelsber. v. Gehe & Co. April 1890.

Digitized by Google

im Kerne und nicht in den aus Radicalen der Fettreihe bestehenden Seitenketten enthalten. Im letzteren Falle nennen wir die betreffenden Hydroxylderivate Alkohole der aromatischen Reihe. Sie ist der erste Repräsentant, der Typus der Phenole, und aus diesem Grunde hat man ihren Namen als Sammelnamen für die ganze Körperklasse gewählt. Je nach der Anzahl der Hydroxylgruppen, welche dieselben enthalten, theilt man die Phenole ein in einsäurige, zweisäurige, dreisäurige etc. und gebraucht dafür wohl auch häufig die Bezeichnung einatomig, zweiatomig, dreiatomig etc.

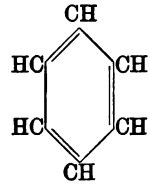
Die Carbolsäure, das Phenol par excellence, ist das Hydroxylderivat des einfachsten aromatischen Kohlenwasserstoffes, des Benzols, C_6H_6, und entsteht, wenn in demselben ein Wasserstoffatom durch das einwerthige Radical OH ersetzt wird. Nach Kekulé's[1]) Ansichten über die Constitution der aromatischen Verbindungen müssen wir in denselben einen aus sechs Kohlenstoffatomen bestehenden Atomcomplex, einen „Kern" annehmen, in welchem die sechs Atome abwechselnd in einfacher und doppelter Bindung sich befinden. Jene beiden Atome, welche das Ende der so entstehenden Kohlenstoffkette bilden, binden sich durch je eine Verwandtschaftseinheit, wodurch eine geschlossene Kette, ein symmetrischer Ring mit sechs freien Verwandtschaftseinheiten entsteht, von dem sich alle jene Verbindungen ableiten, welche man gewöhnlich als „aromatische" bezeichnet:



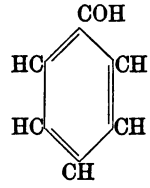
Sind diese sechs freien Verwandtschaftseinheiten durch Wasserstoff gesättigt, so entsteht der einfachste Vertreter dieser Körperklasse, das Benzol:

[1]) Lehrb. der organ. Chem. II S. 493 und Ann. der Chem. CXXXVII S. 129.

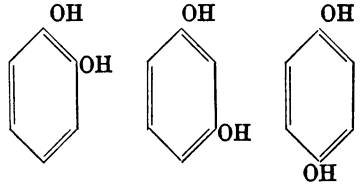
Digitized by Google



Wird in diesem Kohlenwasserstoff eines der Wasserstoffatome durch das Radical OH, die „Hydroxylgruppe", vertreten, so entsteht das Phenol:



und es ist klar, dass hier nur ein und derselbe Körper sich bilden kann, gleichgültig, an welcher Stelle man sich auch die Hydroxylgruppe eingetreten denkt. Bei Monosubstitutionsprodukten des Benzols ist also die Bildung isomerer Verbindungen ausgeschlossen. Anders verhält sich die Sache, wenn gleichzeitig zwei einwerthige Gruppen in den Benzolkern substituirt werden. In diesem Falle sind schon drei isomere Verbindungen möglich, die man, je nach der Stellung der beiden Gruppen zu einander als Ortho-, Meta- oder Paraderivate bezeichnet. Z. B.:

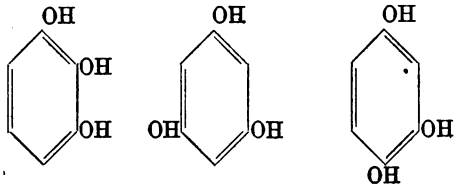


Ortho-dihydroxylbenzol. (Brenzcatechin) | Meta- (Resorcin) | Para- (Hydrochinon).

Es ist hierbei ganz gleichgültig, ob die substituirten Gruppen gleichartig oder ungleichartig sind.

Digitized by Google

Werden in dem Benzol drei Wasserstoffatome durch gleichartige Gruppen vertreten, so sind ebenfalls nur drei isomere Verbindungen möglich



(Pyrogallol.) 1 : 2 : 3 (Phloroglucin) 1 : 3 : 5 (Oxyhydrochinon) 1 : 3 : 4.

Sind dagegen von den drei Atomen oder Atomgruppen nur zwei gleichartig, so sind sechs, sind sie alle drei ungleichartig, so sind zehn isomere Verbindungen möglich.

Bei den Tetrasubstitutionsverbindungen sind, wenn die vier Atome oder Gruppen gleichartig, ebenfalls nur je drei isomere Körper denkbar, 1 : 2 : 3 : 4 — 1 : 2 : 3 : 5 und 1 : 2 : 4 : 5. Die Zahl der möglichen Isomeren wächst aber mit der Ungleichartigkeit der eintretenden Atome oder Gruppen; sind sie alle vier ungleichartig, so sind dreissig verschiedene Stellungen und folglich auch dreissig isomere Verbindungen möglich.

Es ist klar, dass mit der Zahl der isomeren Verbindungen deren unterscheidende Merkmale (Siedepunkt, Schmelzpunkt etc.) immer geringere werden, und dass damit die Schwierigkeit ihrer Reindarstellung Hand in Hand geht. Von der grossen Mehrzahl der Disubstitutionsprodukte sind daher alle drei Modifikationen bekannt, während die Kenntniss der höheren Substitutionsderivate noch manche Lücke aufweist.

Diese Bemerkungen vorausgeschickt, wollen wir nunmehr zur allgemeinen Charakteristik des Phenols übergehen. Wie wir also gesehen haben, ist nur ein Körper von der Constitution $C_6H_5 - OH$ möglich, an welcher Stelle des Benzolrings wir uns auch die Hydroxylgruppe eingetreten denken. Um die Richtigkeit dieser theoretischen Anschauung experimentell zu beweisen, hat Ladenburg[2]) nach der Eingangs erwähnten Methode aus den drei bekannten Oxybenzoësäuren, der Salicylsäure, der Para- und Metaoxybenzoësäure, die Phenole dargestellt und mit der Carbolsäure aus Steinkohlentheers

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. VII S. 1686.

Digitized by Google

verglichen, wobei sich die vollkommene Identität aller 4 Produkte ergab.

Das Phenol zeigt in mancher Hinsicht eine grosse Aehnlichkeit mit gewissen Substanzen aus der Klasse der Fettreihe, namentlich den Alkoholen und Säuren und wurde früher auch als Säure betrachtet; daher die Bezeichnungen Phenylalkohol, Phenylsäure, Phensäure oder Carbolsäure, welch letztere Bezeichnung auch heute noch ganz allgemein, wenigstens in technischen Kreisen, für das Phenol gebraucht wird. Gestützt auf diese Analogien betrachtete die Typentheorie das Phenol als die dem Wassertypus angehörende Verbindung des Radicals Phenyl, und legte ihm, um seine Analogie mit Aethylalkohol möglichst hervortreten zu lassen, folgende rationelle Formel bei:

$$\underset{\text{Phenylalkohol}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O} \qquad \underset{\text{Aethylalkohol}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O} \qquad \underset{\text{Essigsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Diese Analogie mit den Alkoholen und einatomigen Säuren der Fettreihe tritt besonders darin deutlich hervor, dass der dem OH-Rest zugehörige Wasserstoff durch Metalle und auch durch Radicale sich leicht vertreten lässt. So gelingt die Substituirung von Metallen schon mit Hülfe von deren Oxyden oder Oxydhydraten; das Phenol stellt sich also in dieser Beziehung zwischen die Alkohole und einatomigen Säuren der Fettreihe, da erstere bekanntlich nicht im Stande sind, mit Oxyden salzartige Verbindungen einzugehen.

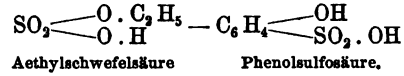
Eine weitere Aehnlichkeit des Phenols mit den erwähnten Verbindungen liegt in dem Verhalten desselben gegen die Halogenverbindungen des Phosphors, welche im Stande sind, die Hydroxylgruppe durch Chlor, Brom oder Jod auszutauschen. Aber die entstehenden Verbindungen sind identisch mit den aus Benzol direkt darstellbaren, und sie zeigen keine Zersetzung, durch die wieder Phenol regenerirt werden könnte.

Ein wesentlicher Unterschied des Phenols von den Alkoholen zeigt sich bei der Einwirkung oxydirender Substanzen auf dasselbe. Eine glatte Oxydation ist hier vollständig ausgeschlossen, während bekanntlich die Alkohole leicht durch den Verlust von Wasserstoff Aldehyde bilden, und bei fortgesetzter Oxydation durch Aufnahme von Sauerstoff in Säuren übergehen. Dann auch lassen sich die Alkohole der Fettreihe durch einfache Reaktionen in Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe überführen, während das Phenol keinen Kohlenwasserstoff von der Formel C_6H_4 zu liefern im Stande ist.

Digitized by Google

Chlor und Salpetersäure, welche für die Alkohole der Fettreihe heftige Oxydationsmittel sind, wirken auf das Phenol nicht oxydirend, sondern substituirend. Es ist überhaupt für alle Phenole ein charakteristisches Merkmal, dass sie mit Leichtigkeit Substitutionsprodukte bilden. Nitrophenol bildet sich z. B. schon bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Phenol, während die Kohlenwasserstoffe erst durch concentrirte Salpetersäure nitrirt werden. Bezeichnend für das grosse Vermögen des Phenols, Substitutionsprodukte zu erzeugen, ist ferner die Thatsache, dass das Nitrophenol sich leicht chloriren und bromiren lässt, während die Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe oder Säuren von den Halogenen nur schwer angegriffen werden. Die Anwesenheit der Hydroxylgruppe bedingt demnach eine grössere Beweglichkeit der mit dem Kohlenstoff des Kerns direkt verbundenen Wasserstoffatome, macht sie also eines leichteren Austausches fähig. Andrerseits wird der saure Charakter des Phenols durch den Eintritt von Halogenen oder Nitroxyl in den Kern sehr bedeutend erhöht, was besonders treffend durch das Verhalten des Trinitrophenols (Pikrinsäure) illustrirt wird, welches gegen Carbonate, Alkohole etc., ganz den Charakter einer kräftigen, einbasischen Säure zeigt.

Im Phenol ist das Hydroxyl viel fester gebunden, als in den Alkoholen, offenbar, weil es in dem geschlossenen Kern befindlich ist. Während z. B. die Alkohole sich mit Salzsäure unter Bildung von Chloriden umsetzen, widerstehen die Phenole der Einwirkung derselben. Mit concentrirter Schwefelsäure verbindet sich das Phenol mit Leichtigkeit zu gut charakterisirten Sulfosäuren, während die Alkohole bei der Einwirkung derselben saure Aether, sogenannte Aetherschwefelsäuren liefern. Im ersteren Fall ersetzt also der Schwefelsäurerest den an den Kern gebundenen Wasserstoff, während bei den Alkoholen der Wasserstoff des Hydroxyls ersetzt wird:

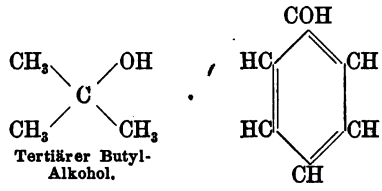


Aethylschwefelsäure Phenolsulfosäure.

Aus allen diesen Eigenschaften geht deutlich hervor, dass das Phenol nur so lange eine gewisse Analogie mit den Alkoholen der Fettreihe zeigt, als sich die Metamorphosen derselben einzig und allein auf den Wasserstoff des Hydroxyls erstrecken. Mit Rücksicht auf diese fundamentale Verschiedenheit unterscheidet daher

Digitized by Google

Berthelot[3]) das Phenol und seine Homologe als eine besondere Körperklasse von den Alkoholen, und bezeichnet dieselben mit dem Sammelnamen „Phenole“. Will man die Phenole den Alkoholen an die Seite stellen, so muss man dieselben als den tertiären Alkoholen analoge Körper betrachten. In letzteren ist das Hydroxyl mit einem nicht halogenisirten Kohlenstoffatom verbunden, und ganz so ist dasselbe auch bei dem Phenol gelagert.



Tertiärer Butyl-Alkohol. Phenol.

Die tertiären Alkohole unterliegen gleichfalls, wie die Phenole, keiner so glatten, direkten Oxydation wie die primären und sekundären Alkohole. Menschutkin[4]) hat eine bemerkenswerthe Analogie zwischen den tertiären Alkoholen und den Phenolen bei der Aetherifikation der Phenole nachgewiesen. Beim Erhitzen derselben mit Essigsäure auf 155° verläuft die Bildung der Essigsäureester durchaus wie bei den ersteren; der Grenzwerth ist gering, ganz wie bei den tertiären Alkoholen, bei welchen derselbe geradezu einen charakteristischen Unterschied von den primären und sekundären Alkoholen bildet. Die Phenole kann man demnach als tertiäre Alkohole betrachten, bei welchen, ebenso wie bei den Phenolen der Grenzwerth der Aetherifikation in dem Maasse steigt, als sie sich von den gesättigten Alkoholen entfernen.

Wesentlich unterscheiden sich aber die Phenole von den tertiären oder ungesättigten Alkoholen durch ihr Verhalten gegen wasserentziehende Mittel. Während letztere von denselben leicht in Wasser und Alkylene gespalten werden, leisten die Phenole energischen Widerstand, oder werden wenigstens nicht unter Wasserabspaltung zerlegt.

Im Allgemeinen zeigen die wirklichen Homologen des Phenols in Bezug auf Charakter und Metamorphosen mit diesem selbst die

---

[3]) Chimie org. fondée sur la synthèse I S. 466.

[4]) Ann. Chem. CXCVII S. 220.

Digitized by Google

grösste Aehnlichkeit und unterscheiden sich daher in ihrem Verhalten ebenfalls wesentlich von den wahren Alkoholen. Dagegen zeigen die ihnen isomeren Alkohole der aromatischen Reihe alle Reaktionen der wahren Alkohole. Als Beispiel für diese Isomerie mögen die Formeln für Kresol und Benzylalkohol dienen:

$$\underset{\text{Kresol}}{C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown OH \end{matrix}} ; \underset{\text{Benzylalkohol.}}{C_6H_5 - CH_2 . OH}$$

Es ist indessen leicht begreiflich, dass die Homologen des Phenols in mancher Hinsicht ein etwas anderes Verhalten, als dieses selbst, zeigen müssen, weil sie neben der Hydroxylgruppe noch andere, aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Seitenketten enthalten, welche je nach ihrer Stellung zur Hydroxylgruppe die Eigenschaften des betreffenden Phenols etwas modifiziren.

Wie die Alkohole, so verbinden sich auch die Phenole mit anorganischen und organischen Säuren zu Estern, welche durch Alkalien verseift werden. Nur die Ameisensäure macht hiervon eine Ausnahme, indem sie sich nicht direkt mit Phenol vereinigt.

Bezeichnend für das Phenol ist auch die Leichtigkeit, mit der das Hydroxyl gegen die Amidogruppe ausgetauscht wird. Durch Erhitzen von Phenol mit Chlorzink-Ammoniak entsteht, wie Merz und Weith[5]) gezeigt haben, Anilin:

$$C_6H_5 . OH + NH_3 = C_6H_5 . NH_2 + H_2O.$$

Bei Gegenwart von Kali absorbiren die Phenole in höherer Temperatur Kohlensäure und verbinden sich direkt mit derselben zu den entsprechenden Oxysäuren[6]):

$$2\,C_6H_5 . O . Na + CO_2 = C_6H_5 . OH + C_6H_4O . Na . COONa.$$

Durch Erhitzen mit Zinkstaub kann man, wie Baeyer[7]) nachgewiesen hat, den Phenolen den Sauerstoff direkt entziehen unter Bildung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe:

$$C_6H_5OH - O = C_6H_6.$$

Die Phenoläther dagegen, welche den gemischten Aethern der Fett-

---

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. XIII S. 1298.

[6]) H. Kolbe, Journ. f. prakt. Chem. [2] X S. 93.

[7]) Ann. Chem. CXL S. 295.

Digitized by Google

reihe entsprechen, leisten der Einwirkung des Zinkstaubs Widerstand und verhalten sich hier, wie in manchen anderen Stücken, z. B. gegen die Halogene, Salpetersäure, Schwefelsäure und Oxydationsmittel, wie aromatische Kohlenwasserstoffe.

Die gleiche Reduktion tritt auch bei der Einwirkung von Phosphortrisulfid ein. Wie Geuther[8]) gefunden hat, verläuft dieselbe im Wesentlichen nach der Gleichung:

$$8\,C_6H_5.OH + P_2S_3 = 2\,C_6H_6 + 2\,PO_4(C_6H_5)_3 + 3\,H_2S.$$

Durch Phosphorpentasulfid wird wohl Thiophenol gebildet, zugleich aber treten viele Nebenprodukte auf.

Das Phenol giebt mit neutraler Eisenchloridlösung eine blaue Färbung; diese Reaktion, die schon von Runge entdeckt worden ist, ist für sämmtliche Phenole gemeinsam, nur ist der Ton der Färbung ein verschiedener. Andere Phenole liefern eine grüne, rothe oder violette Färbung, welche aber immer an die Gegenwart des Hydroxyls gebunden ist. Ist der Wasserstoff desselben durch andere Radicale vertreten, wie in den Phenoläthern, so entsteht keine Färbung. Auch die Anwesenheit der Nitrogruppe scheint von Einfluss darauf zu sein; Nitrophenole zeigen entweder gar keine, oder doch nur eine schwache Färbung. Bei manchen Carboxylderivaten der Phenole, d. h. dén aus ihnen durch Kohlensäureaddition gebildeten Säuren, tritt sie, wie Schiff[9]) für die Salicylsäure nachgewiesen hat, wieder auf.

Liebermann[10]) hat gefunden, dass beim Schütteln von Phenol mit conc. Schwefelsäure, welcher vorher 5 Proc. festes Kaliumnitrit zugesetzt worden sind, sich die Lösung zuerst braun, dann grün und zuletzt schön blau färbt. Diese Reaktion kommt ausser dem Phenol noch dem Kresol, Thymol und auch mehrsäurigen Phenolen, wie Orcin, Resorcin und Phloroglucin zu.

Die meisten Phenole, sowohl ein- als mehrsäurige, wirken stark giftig, wird aber in ihnen die Hydroxylgruppe durch andere Gruppen, z. B. SO_4H[11]) ersetzt, so verliert sich entweder dieser Charakter, oder aber er wird stark abgeschwächt.

---

[8]) Ann. Chem. CCXXI S. 59.

[9]) Ann. Chem. CLIX S. 164.

[10]) Ber. d. d. chem. Ges. VII S. 248, 806 u. 1098.

[11]) Stolnikow, Zeitschr. für physiol. Chem. VIII S. 281.

Digitized by Google

Wir haben im Vorstehenden versucht, eine allgemeine Charakteristik der Carbolsäure und ihrer Homologen vom wissenschaftlichen Standpunkt aus zu geben. Es konnte hierbei umsomehr mit summarischer Kürze verfahren werden, als demjenigen, welcher sich eingehender über den Gegenstand informiren will, eine Reihe vorzüglicher Handbücher der organischen Chemie, vor Allem Kekulé's berühmtes Werk und das mit bewunderungswürdiger Genauigkeit und Vollständigkeit bearbeitete, vortreffliche Handbuch von Beilstein[12]) zur Verfügung stehen.

[12]) II. Aufl. 1887.

Digitized by Google

Fabrikmässige Gewinnung der Carbolsäure.

Das Rohmaterial für die Darstellung der Carbolsäure im Grossen liefert wohl ausschliesslich der Steinkohlentheer, wenngleich auch hie und da, namentlich für die weniger reinen Produkte, der Theer der Braunkohlenschweelereien hierzu Verwendung finden mag. In Deutschland waren es vor ca. 40 Jahren die chemischen Fabriken von Dr. E. Sell in Offenbach am Main und Jul. Brönner[1]) in Frankfurt am Main, welche sie zuerst in grösseren Mengen darstellten. Aber das Produkt, das diese Firmen in den Handel brachten, war noch keineswegs rein, sondern es stellte eine mehr oder minder gefärbte Flüssigkeit vor. Bald nach 1846 stellte schon J. Brönner[2]) ein wasserhelles Kreosot dar, welches ihm von den Consumenten häufig zurückgeschickt wurde, weil es in der Kälte erstarrte. Vollkommen reines krystallisirtes Phenol brachte dann vor ca. 36 Jahren die Fabrik von K. Oehler[3]) in Offenbach am Main in den Handel. Letzterer scheint also das Verdienst zu gebühren, die erste gewesen zu sein, welche reines Phenol in grösseren Mengen fabrikmässig herstellte.

Der höhere Werth der krystallisirten, reinen Carbolsäure ist, wie wir aus der Mittheilung von Brönner ersehen, nicht sofort anerkannt worden, ja man hat sogar in ihrer Eigenschaft, krystallisirt zu sein, eine Verfälschung gesucht. So berichtet z. B. Parisel[4]) noch im Jahre 1866 folgendes: „Man unterscheidet im Handel eine flüssige und eine krystallisirte Carbolsäure, und zwar ist letztere ebenso krystallisirbar, wie Essigsäure. Die Fabriken verkauften die

[1]) Hofmann, Report, London Exhibition 1862.

[2]) Lunge, Die Ind. der Steinkohlentheerdest. etc. S. 197, Fussnote.

[3]) Kolbe, Ausf. Lehrb. der org. Chem. II. Aufl. I. Bd. S. 397.

[4]) Pharm. Centralh. 1866 S. 177. Dingl. Polyt. Journ. CLXXXI S. 159.

Digitized by Google

erstere für fast 3 Thaler, die letztere für 11 Thaler per Kilogramm. Unter dem Druck der Concurrenz blieb das Geheimniss der Darstellung einer krystallisirten Säure nicht verschwiegen. Die krystallisirte Säure ist nichts Besseres und nichts Anderes, als flüssige Säure, welche ein wenig Naphtalin enthält. Wird die flüssige Säure kochend mit einigen Naphtalinkrystallen versetzt, so gewinnt man nach dem Erkalten krystallisirte Säure." So Parisel, welchem diese Umwandlung indessen wohl kaum gelungen sein dürfte.

1847 gab dann der Engländer Mansfield[5]) ein Verfahren an, welches sich zur Darstellung von reiner Carbolsäure im Grossen eignen sollte; 1856 dessgleichen der Franzose Boboeuf[6]), aber beide Methoden ergaben nur sehr unreine Carbolsäure. 1859 machte Crace Calvert[7]) die wichtige Entdeckung, dass das vortheilhafteste Verfahren nicht in einer Extraktion der Oele durch concentrirteste Alkalien, sondern in einer solchen mit verdünnten Laugen bestehe. Im Jahre 1861 gelang es ihm endlich, eine weisse, gut krystallisirte Carbolsäure darzustellen, welche zwischen 26 und 27° schmolz. Die Fabrikation im Grossen fing überhaupt für England in diesem Jahre erst an, wo Crace Calvert und Charles Lowe[8]) ihre Fabrik in Bradford bei Manchester errichteten. Schon im Jahre 1863 genügte dieser Reinheitsgrad der Säure nicht mehr, und es gelang schliesslich den erwähnten Fabrikanten, Laurent's Säure darzustellen, welche bei 34° schmilzt und genau bei 186° siedet. Von dieser Säure wurden wöchentlich mehrere 1000 Kilogramm dargestellt; sie war indessen noch nicht ganz rein und enthielt Spuren von Schwefelverbindungen, die ihr einen unangenehmen Geruch ertheilten. Im Jahre 1864 gelang es Crace Calvert, eine Säure für medizinische Zwecke darzustellen, welche vollständig frei von Schwefelverbindungen war, und gegen Ende 1866 fand er ein Verfahren zur Darstellung einer vollständig reinen, von jedem unangenehmen Geruch freien Carbolsäure. Die letztere unterscheidet sich von der Carbolsäure Laurent's dadurch, dass sie in 20 Theilen Wasser löslich ist, während jene 33 Theile erfordert; sie schmilzt bei 41° und

[5]) Crace Calvert, Chem. News 1867 S. 57, 297, 310, 320. Monit. scientif. 1867 S. 584. Deutsche Ind.-Ztg. 1867 S. 354.

[6]) ibid.

[7]) ibid.

[8]) Roscoe u. Schorlemmer, Ausf. Lehrb. der Chem. Bd. IV S. 91.

Digitized by Google

siedet bei 182°, woraus sich ergiebt, dass die Laurent'sche Säure noch stark mit Homologen verunreinigt war. Die Möglichkeit der Fabrikation einer so reinen Säure verdankten Calvert und Lowe der Beobachtung, dass die Säure Laurent's bei Zusatz einer gewissen Wassermenge und Abkühlung auf + 4° C. einen in grossen Oktaedern krystallisirenden Körper ausscheidet, welcher nichts weiter ist, als ein Hydrat der Carbolsäure $C_6H_5.OH + H_2O$. Dies Hydrat giebt in höherer Temperatur sein Wasser ab und hinterlässt Carbolsäure im Zustande höchster Reinheit, die bei 41° schmilzt. Crace Calvert und Lowe hatten sich daher lange Zeit ein Monopol auf die Fabrikation dieses Artikels angeeignet, weil es den anderen Fabriken nicht gelang, hinter das Geheimniss derselben zu kommen. Heute indessen wird reines Phenol in vielen Fabriken dargestellt. Ausser den Genannten haben sich noch Schnitzler[9]), H. Müller[10]) und Watson Smith[11]) um die fabrikatorische Gewinnung reiner Carbolsäure verdient gemacht.

Die Abscheidung der Carbolsäure aus dem Steinkohlentheer geschieht stets durch Extraktion vermittelst der wässrigen Lösungen der Alkalihydrate oder Kalkmilch; aber dieser Extraktion geht stets eine Destillation des Theers voraus, bei welcher schon auf die nachherige Gewinnung der Carbolsäure Rücksicht genommen wird. Durch diese Destillation wird der Theer getrennt in folgende Fraktionen:

1. Vorlauf, d. i. diejenige Fraktion, welche zusammen mit Wasser übergeht. Das Ende derselben ist leicht zu erkennen an dem Nachlassen des polternden Geräusches in der Blase, welches von dem Zurückfallen der letzten Wassertropfen in den bereits höher erhitzten Theer herrührt. Der Vorlauf wird auf Benzol und Toluol verarbeitet.

2. Leichtöl, d. i. diejenige Fraktion, welche man auffängt, so lange das Destillat auf einer kalten Glasplatte nicht oder nur theilweise erstarrt. Es wird auf sogenannte Solvent-Naphta verarbeitet, und enthält den Theil der Phenole, welcher an Carbolsäure besonders reich ist.

3. Schweröl, d. i. diejenige Fraktion, welche übergeht, so lange auf einer kalten Glasplatte noch festwerdendes Destillat auf-

---

[9]) Dingl. Polyt. Journ. CCXIV S. 86.

[10]) Dingl. Polyt. Journ. CLXXIX S. 461.

[11]) Lunge, Ind. der Steinkohlentheerdest. etc. S. 214.

Digitized by Google

tritt. Hierzu lässt man auch vielfach noch das sogenannte Grünöl laufen, welches zwischen dem schweren Oel und dem Anthracenöl liegt, und dessen Uebergang beendet ist, wenn sich aus ihm beim Abkühlen auf kalter Fläche vereinzelte krystallinische Ausscheidungen von Anthracen zeigen.

4. Anthracenöl, d. i. diejenige Fraktion, aus welcher das Anthracen sich abscheidet.

Wir beschränken uns auf diese kurzen Angaben über die Destillation des Theeres, da diese Arbeit von Lunge in seinem trefflichen Werk: „Die Industrie des Steinkohlentheers etc." in so erschöpfender und klarer Weise behandelt worden ist, dass dem dort Gesagten kaum noch etwas zugefügt werden könnte. Die Hauptmenge der Phenole findet sich also in dem Leichtöl und dem Schweröl, welches aus diesem Grunde im Handel auch unter dem Namen „Kreosotöl" geht. Ersteres ist reicher an der eigentlichen Carbolsäure, während das letztere mehr von deren Homologen, namentlich den Kresolen, enthält. In der Regel wird daher auch nur das Leichtöl auf krystallisirte Carbolsäure verarbeitet, während die Schwierigkeiten, welche sich der Trennung derselben von ihren Homologen in den Weg stellen, eine Verarbeitung auch des Kreosotöls auf krystallisirte Waare als nicht lohnend erscheinen lassen. Zuweilen jedoch wird zwischen den Fraktionen Leichtöl und Kreosotöl noch eine besondere Fraktion „Carbolöl" abgenommen, welche etwas reicher an Phenol ist und fast das gesammte Naphtalin des Theeres enthält.

Hiermit sind diejenigen Destillationsprodukte des Steinkohlentheers kurz charakterisirt, aus welchen die Gewinnung der Carbolsäure erfolgen kann. Das Verfahren, dessen man sich hierbei bedient, ist in seinen Grundzügen dasselbe, welches Laurent[12]) angewandt, und dabei die Carbolsäure in krystallisirter Form erhalten hat. Dieses Verfahren ist in seiner ursprünglichen Form das folgende:

Die von etwa 160 bis 200° übergehenden Oele des Steinkohlentheers wurden mit einer heissgesättigten Lösung von Aetzkali oder Aetznatron behandelt, dann noch pulverförmiges Aetzkali oder Aetznatron zugesetzt und heftig durcheinandergearbeitet. Beim Erkalten erstarrte das Oel zu einem krystallinischen Brei; der flüssige Theil

[12]) Ann. Chim. Phys. [3] III S. 95.

Digitized by Google

wurde von dem festen durch Decantiren getrennt, und letzterer in heissem Wasser aufgelöst. An der Oberfläche der Flüssigkeit schieden sich die demselben anhaftenden öligen Produkte ab und wurden durch Abhebern davon getrennt; die schwere alkalische Flüssigkeit dagegen wurde mit Schwefelsäure oder Salzsäure übersättigt, worauf sich auf der sauren Flüssigkeit ein Oel abschied, welches mit Chlorcalcium digerirt und der fraktionirten Destillation unterworfen eine farblose, ölige Substanz lieferte, aus der beim Erkalten Krystalle von reinem Phenol in langen Nadeln anschossen.

Laurent's Verfahren lässt sich natürlich in dieser Form im Grossen nicht ausführen; es ist viel zu theuer durch den enormen Verbrauch an caustischem Alkali und auch in der weiteren Behandlung viel zu complicirt. Allein der Grundgedanke seines Verfahrens ist beibehalten worden bis auf den heutigen Tag, und nach diesem zerfällt die Fabrikation in folgende einzelne Operationen, die wir der Reihe nach besprechen wollen:

1. Extraktion der Carbolsäure aus dem Theeröl;
2. Reinigung der Phenolnatronlösung;
3. Fällung der rohen Säure aus der caustischen Lösung;
4. Rektifikation der rohen Säure.

1. Extraktion der Carbolsäure.

Bevor man zur Extraktion der Carbolsäure aus den zu ihrer Fabrikation bestimmten Oelen schreitet, nimmt man in der Regel noch eine besondere Rektifikation dieser letzteren vor. Diese Rektifikation geschieht in der sogenannten Leichtölblase, welche Lunge auf Seite 233 seines schon mehrfach erwähnten Werkes beschreibt. Man gewinnt dabei noch etwas Vorlauf, den man bis 120° auffängt. Von da bis 200° geht ein Oel über, welches die Hauptmenge der Carbolsäure und wenig Naphtalin enthält. Dieses letztere bleibt grösstentheils im Rückstand, welcher beim Erkalten beinahe gänzlich fest wird und zum Kreosotöl wandert.

Zur Extraktion der Carbolsäure aus dem Destillat wurden schon die verschiedensten Mittel angewendet. Runge, der Entdecker derselben, bediente sich des billigsten Extraktionsmittels, der Kalkmilch, allein es gelang ihm auch nur die Abscheidung geringer Mengen von Carbolsäure. Einen etwas rationelleren Weg schlug Laurent ein; derselbe extrahirte die Oele mit einer heissgesättigten

Digitized by Google

Lösung von Kalihydrat[1]) und setzte ausserdem noch gepulvertes Aetzkali zu. Zweifellos erhält aber Laurent auf diese Weise viel Kohlenwasserstoffe in Lösung, die sich beim Verdünnen nicht wieder vollständig ausscheiden und die nachherige Reinigung der Säure erschweren.

Um diesen Uebelstand zu beseitigen und das Verfahren etwas billiger zu machen, ist man wieder auf das alte Runge'sche Verfahren übergegangen und hat statt des Natron oder Kali Kalkmilch angewendet und das Ganze unter Umrühren zum Kochen erhitzt. Beim Abkühlen kamen dann die neutralen Oele an die Oberfläche und wurden durch Decantation getrennt, während der kalkige Niederschlag durch Salzsäure zersetzt das Phenol lieferte. Allein das Verfahren gab in dieser einfachen Form keine brauchbaren Resultate und wurde daher bald wieder verlassen.

Hugo Müller[2]) schlug noch Kalkmilch vor, giebt aber dem Aetznatron oder einer Mischung des letzteren mit Kalkmilch den Vorzug. Der Curiosität wegen sei erwähnt, dass Thenius[3]) noch im Jahre 1878 (!) die Extraktion mit concentrirter Kalilauge empfiehlt. Heute wird dieser Process wohl ganz allgemein mit Natronlauge ausgeführt, und nur in der Concentration der caustischen Lauge, sowie in den Extraktionsapparaten herrschen noch Verschiedenheiten.

Bevor man zur Ausführung der Extraktion schreitet, ist es nöthig, zu ermitteln, welches Quantum an caustischem Natron nöthig ist, um die Oele vollkommen zu erschöpfen, ohne dass man zu viel von diesem immerhin theuren Material verbraucht. Dies ergiebt sich annähernd aus der weiter hinten zu beschreibenden Bestimmung der rohen Carbolsäure in Oelen etc.; aber zuverlässig ist diese Methode in zweierlei Hinsicht nicht:

1. braucht die Carbolsäure nicht die ganze Menge des zu ihrer Bindung als Phenolnatrium erforderlichen Natrons, weil die Phenolnatriumlösung noch sehr beträchtliche

---

[1]) Dumas, Handb. der angew. Chem., übers. von Buchner, Bd. VII S. 120.

[2]) Zeitschr. f. Chem. 1865 S. 270. Dingl. Polyt. Journ. CLXXIX S. 461. Polyt. Centralbl. 1865 S. 1082. Chem. Centralbl. 1866 S. 222.

[3]) Die techn. Verwerthung des Steinkohlentheers etc. Wien, Pest u. Leipzig 1878 S. 85.

Digitized by Google

Mengen Phenol zu lösen im Stande ist und aus dem Oel thatsächlich auszieht;

2. beanspruchen bekanntlich die höheren Homologe der Carbolsäure, welche bei der volumetrischen Bestimmung als Carbolsäure in Rechnung gestellt werden, zu ihrer chemischen Bindung weniger Natron wie diese letztere selbst. Aus diesem Grunde ist es wichtig, die Menge der erforderlichen Lauge vorher zu bestimmen.

Dies ist eine sehr einfache Sache, da es sich ja nicht um eine genaue, sondern nur um eine annähernde Bestimmung handelt. Die Ausführung ist folgende: In einen graduirten Cylinder von 100 cc bringt man 50 cc des zu untersuchenden Oels und setzt aus einer Bürette in kleinen Portionen Natronlauge von bestimmtem Gehalt (in der Regel 15—20° Bé.) zu. Nach jedem Zusatz wird die Flüssigkeit tüchtig durchgeschüttelt und dann bis zur Trennung in 2 Schichten der Ruhe überlassen. Die untere Schicht besteht aus der Lösung von carbolsaurem Natron, die obere aus dem extrahirten Oel. Man beobachtet genau das Volum dieses letzteren und hält ein mit Zusatz von Natron, sobald sich dieses nicht mehr verändert. Aus den Resultaten dieses vorläufigen Versuchs berechnet man sich die Menge des zur Extraktion im Fabrikbetrieb erforderlichen caustischen Natrons.

Behrens[4]) macht in seiner Abhandlung über Steinkohlentheer und Steinkohlentheerpech eine kurze Andeutung, dass man zur Extraktion der Carbolsäure nicht die ganze Menge der erforderlichen Lauge nehmen soll, sondern nur einen Theil, welcher die Carbolsäure, als die stärkere Säure, zuerst aufnimmt und die Kresole zurücklässt. Das Princip einer derartigen fraktionirten Extraktion ist zweifellos ein ganz gutes, allein, wenn es auch irgendwo einmal in Anwendung war, so ist es doch heute vollkommen verlassen. Bei der Extraktion der Carbolsäure aus den Oelen lässt es sich schon desswegen nicht in Anwendung bringen, weil man ja vollkommen über das relative Verhältniss zwischen Phenol und Kresolen im Unklaren ist, und seine Verwendung bei der weiteren Reinigung der Carbolsäure ist wegen der Kostspieligkeit einer zweiten Extraktion von vornherein ausgeschlossen. Immerhin vermag dasselbe indessen da, wo man sich auf eine Wiedergewinnung des zur Ex-

[4]) Dingl. Polyt. Journ. CCVIII S. 361.

Digitized by Google

traktion verwendeten Natrons eingerichtet hat, gewisse Vortheile zu bieten, dürfte aber auch nur in diesem Falle sich mit Erfolg ausführen lassen. Ueberall da, wo es sich um die Darstellung roher Carbolsäure handelt, hat man ein Interesse daran, die sauren Oele so vollständig als möglich zu extrahiren, und macht daher keinen Gebrauch von diesem Vorschlag.

Nach dem heute üblichen Verfahren extrahirt man sofort die ganze Menge der Phenole, und trennt diese letzteren durch eine nachherige fraktionirte Destillation. Ich habe dabei häufig Gelegenheit gehabt zu beobachten, dass es sehr vortheilhaft ist, die Extraktion der Oele bald nach der Destillation derselben vorzunehmen; die Oele enthalten nämlich eine Reihe nicht isolirter Körper von unbekannten Eigenschaften, die man gewöhnlich unter dem nichtssagenden Sammelnamen „Brandharze" zusammenfasst, und welche in hohem Maasse die Eigenschaft besitzen, beim Stehen an der Luft Sauerstoff aufzunehmen und sich mit demselben zu alkalilöslichen Körpern zu vereinigen. Diese verunreinigen die abgeschiedene Carbolsäure und erschweren sehr die Reinigung derselben. Werden dagegen die frischen Oele sofort in Angriff genommen, so haben diese Brandharze keine Zeit, sich zu oxydiren, gehen daher nicht in Lösung und die Reindarstellung der Carbolsäure gelingt ungemein viel leichter. Dies ist ein sehr wesentlicher Punkt in der Fabrikation der krystallisirten Carbolsäure, und ich kann denselben nicht genug hervorheben. Man hat in diesen Substanzen schon früher eine Erschwerung der Reindarstellung der Carbolsäure gefunden, ihre Abscheidung indessen auf einem andern umständlicheren und weniger vollkommenen Wege[5]) bewirkt, anstatt ihren Eintritt in die alkalische Lauge überhaupt nach Möglichkeit zu verhindern.

Bezüglich der Concentration der zu verwendenden Natronlauge gehen die Ansichten sehr auseinander. C. Lowe[6]) benutzt eine Lauge von 1,068 spec. Gew. oder ca. 6 Proc. Na OH und lässt das Oel damit 2 Stunden zusammenrühren und hierauf 4 Stunden sich absetzen. Auf je 900 Liter Oel verwendet er 675 Liter der Lauge. Nach Watson Smith[7]) verwendet man Natronlauge von 18 bis

[5]) Vergl. das Verfahren von Hugo Müller im folgenden Kapitel.

[6]) Allen, Comm. org. anal. S. 305. Lunge, Ind. d. Steinkohlentheerdest. etc. S. 199.

[7]) Lunge, Ind. der Steinkohlentheerdestillation etc. S. 200.

Digitized by Google

20° Tw. (= 1,09 bis 1,095 spec. Gew.) und zwar 33 Volumprocent für das Schweröl resp. Carbolöl und 40 Volumprocent für das Mittelöl resp. Leichtöl. Nach G. Lunge[8]) muss man in Bezug auf die Stärke der Lauge Folgendes festhalten: Je unreiner die Oele sind, desto schwächer sollte die zu verwendende Natronlauge sein, wenn man gute Carbolsäure erhalten will. Bei Rohbenzol kann man ungescheut starke Lauge nehmen und bekommt daraus zwar wenig, aber doch besseres Phenol, als aus dem Mittelöl. Bei letzterem würde eine Lauge von 1,200 spec. Gew. schon viel Naphtalin auflösen, welches die Reinigung und Krystallisation der Carbolsäure erschwert; auch lösen sich darin andere Oele, welche die Tendenz haben, an der Luft nachzudunkeln und so das Phenol verderben. Ein grosser, süddeutscher Fabrikant von krystallisirter Carbolsäure theilte Lunge mit, dass er zur Extraktion der rohen Säure (mit etwa 50 % krystallisirbarer Substanz) Natronlauge von 30° Bé. anwende; auf die Verwendung schwächerer Lauge lege er nach seinen Erfahrungen gar keinen Werth, umsomehr aber auf die fraktionirte Destillation der rohen Oele.

Nach meinen eigenen Erfahrungen ist es indessen doch nicht so ganz gleichgültig, in welcher Stärke man die Lauge anwendet. Ich habe immer gefunden, dass es die Arbeit, wenn nicht erschwert, so doch verlängert, wenn man in Folge zu concentrirter Lauge viel Naphtalin und indifferente Oele in Lösung bekommen hat, und dass es sich nicht empfiehlt, eine Lauge zu verwenden, welche einen höheren Gehalt als 20° Bé. zeigt, und habe mich stets mit Vortheil einer solchen von 15° Bé. = 10 Proc. NaOH bedient.

Bezüglich der Temperatur, bei der die Extraktion vorzunehmen ist, lässt sich Folgendes bemerken. Es ist hinsichtlich der Vollständigkeit der Extraktion ziemlich gleichgültig, ob man diese bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur vornimmt, wenigstens ist es mir nicht gelungen, irgend welchen Unterschied zu constatiren. Lunge giebt an, dass man die Extraktion bei gelinder Erwärmung auf 40 bis 50° ausführen soll, und ich kann bestätigen, dass dies durchaus vortheilhaft ist, und zwar aus den folgenden Gründen. In Folge der Entziehung der Carbolsäure scheidet sich ein Theil des im Oel gelöst gewesenen Naphtalins in fester Form aus und erschwert nicht allein die scharfe Trennung der Oelschicht

[8]) Ind. der Steinkohlentheerdest. etc. S. 200.

Digitized by Google

von der Lauge, sondern giebt auch beim Ablassen der Flüssigkeiten häufig Veranlassung zu Verstopfungen etc. Dann auch geht die Trennung der Schichten in der Wärme viel rascher vor sich, als bei gewöhnlicher Temperatur. Vor Verlusten durch Verdunstung leichtflüchtiger Bestandtheile kann man sich bewahren, wenn man in geschlossenen Gefässen arbeitet, oder wenn man mit der Erwärmung nur so weit geht, dass eine Verflüchtigung noch nicht eintreten kann.

Die Apparatur, deren man sich zur Vermischung der carbolsäurehaltigen Oele mit der Natronlauge bedient, kann sehr einfacher Natur sein, besteht aber gegenwärtig wohl in allen grösseren Fabriken in maschineller Einrichtung. Die einfachste Vorrichtung dieser Art besteht in einem entsprechend grossen hölzernen Bottich und einer passenden Krücke mit durchlöchertem Brett, wie Fig. 1 sie vorstellt. Die Mischung geschieht in diesem Falle per Hand, und sie ist nach einiger Uebung des damit betrauten Arbeiters eben so vollständig, wie mit den jetzt zu beschreibenden Mischapparaten, welche maschinelle Anlagen beanspruchen.

Fig. 1.

Die Mischmaschinen hat man von sehr verschiedener Form gebaut, sie zerfallen aber insgesammt in zwei Classen, nämlich in die mechanischen Mischer und die Luftmischer. Bei ersteren ist es ein beliebiger Mechanismus, der mischend auf die Flüssigkeiten einwirkt, bei letzteren aber bewirkt ein direkter Strahl von comprimirter Luft, welcher die Flüssigkeiten durch viele kleine Oeffnungen durchbricht, die Vermischung derselben.

Unter den mechanischen Mischern ist zunächst der Apparat von Hübner[9]) zu erwähnen, der, nach Art der Butterfässer construirt, hauptsächlich in der Paraffin-Industrie Verwendung findet. In Fig. 2 ist derselbe im Durchschnitt dargestellt. Er besteht aus einem doppelwandigen, gusseisernen Cylinder, dessen Innenraum H zur Aufnahme und zum Mischen der Flüssigkeiten bestimmt ist, und in welchem ein schmiedeeiserner, durchlöcherter Kolben m,

[9]) Dingl. Polyt. Journ. CXLVI S. 421.

Digitized by Google

durch eine Kurbel bewegt, auf und nieder geht und circa 35 Touren in der Minute macht. An diesem sind, um einen regelmässigen Gang desselben zu erzielen, zwei Führungsstangen r angebracht, welche durch Stopfbüchsen s in dem Deckel des Cylinders gehen und ausserhalb desselben an einem Querstück t, das bei der Bewe-

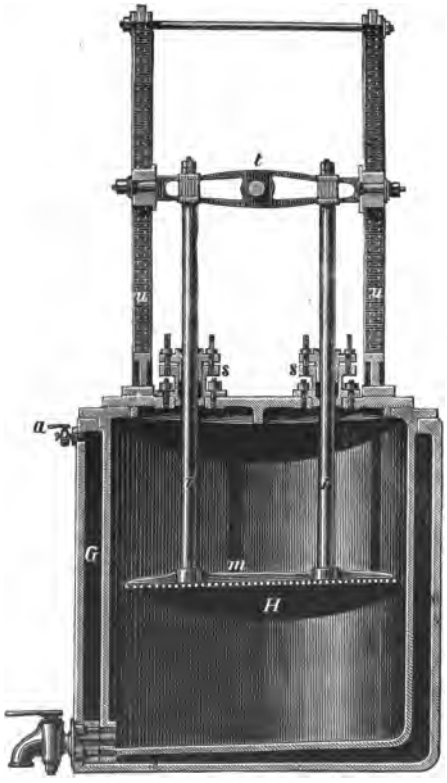


Fig. 2.

gung in einem Aufsatz u auf der Maschine auf und nieder geht, befestigt wird. Der äussere Cylinder oder Mantel G des Apparates dient als Wärme- oder Kühlkammer des inneren Cylinders; durch entsprechend angebrachte Hähne kann kaltes oder warmes Wasser eingelassen oder abgelassen werden. Hahn und Mannloch am Deckel

Digitized by Google

gestatten die Füllung des Apparats, und ein seitlich angebrachtes Flüssigkeitsstandrohr die Beobachtung des Flüssigkeitsstands. Der Apparat ist von ausgezeichneter Wirksamkeit, gleichwohl finden zur Extraktion der Carbolsäure in Theerdestillationen meistens auf anderm Prinzip beruhende Construktionen Anwendung, weil deren Bau einfacher ist, und sie sich in Folge dessen billiger herstellen lassen.

Meistens sind dies Gefässe aus Holz oder Eisen mit mechanischem Rührwerk, entweder mit stehender oder liegender Welle. Ein Apparat der letzteren Art ist der nebenstehend in Fig. 3 u. 4 im Längsschnitt und Querschnitt dargestellte. Das Gefäss A ist eine Wanne aus Eisenblech oder Holz mit Bleiverkleidung, die an ihrer

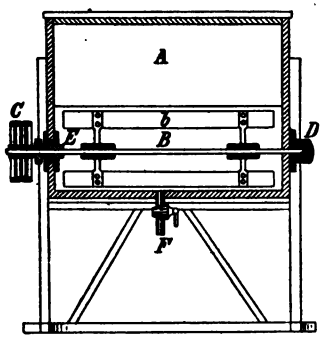


Fig. 3.

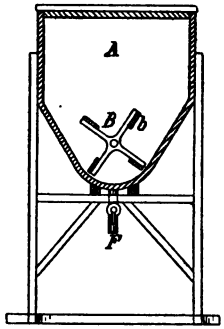


Fig. 4.

verjüngten Stelle die horizontale Welle B mit den eisernen Flügeln b trägt. Diese ruht in den dicht schliessenden Stopfbüchsen D und E und wird in Bewegung gesetzt durch den Antrieb C, bestehend aus 2 Riemenscheiben, dem Voll- und Leerlauf. Durch Rohrleitungen, welche in dem Deckel der Wanne münden, werden Oel und Lauge dem Apparat zugeführt. Die Welle macht etwa 30 Touren in der Minute und bewirkt eine vorzügliche Mischung der beiden Flüssigkeiten. Häufig verwendet man statt dieser wannenartigen Gefässe liegende Cylinder von Eisenblech, selten hölzerne Fässer, die man innen verbleit.

Seltener werden wohl rotirende Fässer angewendet, die an ihrer inneren Peripherie mit vorstehenden Leisten, sogenannten Wellen-

Digitized by Google

brechern, versehen sind, obgleich dieselben in Bezug auf Wirksamkeit dem vorerwähnten Apparat nicht nachstehen mögen. Eine auf diesem Prinzip beruhende Einrichtung wurde von Rolle[10]) construirt und wird von Zincken sehr gerühmt.

Zu den Apparaten mit horizontaler Rührwelle ist auch der von Jacobi[11]) angegebene zu rechnen, den Fig. 5 im Längsschnitt zeigt. Der gusseiserne Cylinder a a ist von einem schmiedeeisernen Dampf-

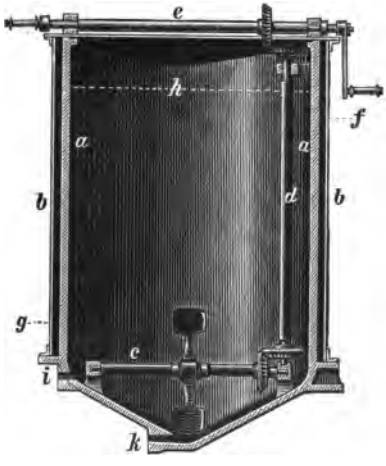


Fig. 5.

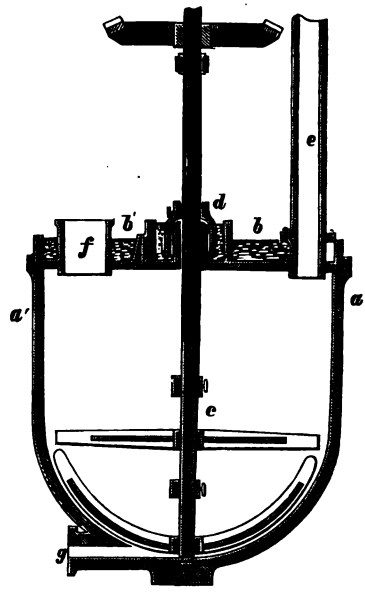


Fig. 6.

mantel b b umgeben und am Boden conisch vertieft. Diese trichterartige Vertiefung gestattet ein bequemes und vollständiges Trennen der Lauge vom Oel und dient den Schaufeln der Rührwelle c als Spielraum. Welle c wird durch d und diese durch e in Bewegung gesetzt. In beigefügter Zeichnung erfolgt der Antrieb per Hand, aber meistens wird doch Maschinenkraft verwendet. Bei dieser Einrichtung sind Stopfbüchsen vermieden, was dem Dicht-

[10]) Wagner's Jahresber. 1862 S. 680.
[11]) Dingl. Polyt. Journ. CLXVIII S. 261.

Digitized by Google

halten derselben nur förderlich ist. Die Stutzen k und i dienen zum getrennten Abziehen von Lauge und Oel. Die Antriebswelle e macht 45 bis 50, die Rührwelle c dagegen 64 bis 72 Umdrehungen in der Minute.

Apparate mit senkrechter Rührwelle hat man ebenfalls in verschiedenen Construktionen im Gebrauch. Eine der gewöhnlichsten ist die durch nachstehende Zeichnung (Fig. 6) dargestellte Form. In dem gusseisernen Kessel a a′ mit Ablassstutzen g bewegt sich der Rührer c. Der Deckel b b′ des Kessels ist mit einem erhöhten Rand versehen, um Wasser zur Kühlung etwa gebildeter Dämpfe leicht flüchtiger Bestandtheile des Theeröls circuliren lassen zu können; f ist das Füllloch und e ein Abzug nach dem Kamin.

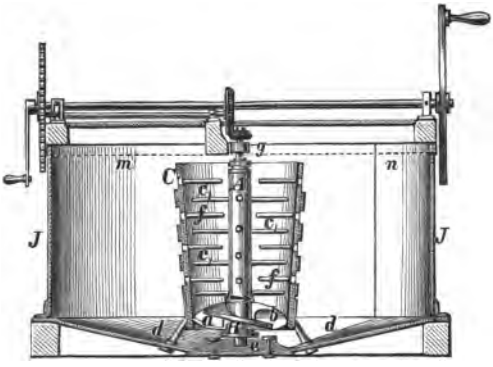


Fig. 7.

Einen Apparat von vorzüglicher Wirksamkeit haben Thirion und de Mastaing[12]) construirt. Er ist durch Fig. 7 im Verticalschnitt dargestellt. Das Oel befindet sich in einem schmiedeeisernen Cylinder J, dessen Boden conisch gestaltet ist. In der Mitte dieses Cylinders steht eine Axe AB, die mit ihrem unteren Ende in einer Pfanne e ruht und oben ein Halslager g hat. Sie hat an ihrem unteren Ende 4 schraubenförmige Flügel a b und ist auf dem übrigen Theil ihrer Länge mit Stäben c versehen. Ein Cylinder C, der im Innern ebenfalls mit Stäben besetzt und nach oben etwas conisch erweitert ist, umgiebt die Axe AB. Dieser Cylinder ist oben und

[12]) Génie industriel, Août 1861 S. 110. Dingl. Polyt. Journ. CLXII S. 116. Wagner's Jahresber. 1861 S. 489.

Digitized by Google

unten offen und ruht auf 4 Füssen d, die auf dem Boden des Behälters J befestigt sind. Da die Lauge schwerer ist, als das Oel, so sinkt sie auf den Boden des Behälters und sucht sich am Fusse des Mischapparats anzusammeln. Dieser bringt aber beim Umdrehen in der Richtung des Pfeils mittelst der schraubenförmigen Flügel eine sehr rasche, aufwärts gerichtete Strömung hervor. Die Flüssigkeit bewegt sich in Folge dessen allenthalben von dem Umfange nach der Mitte des Apparats und steigt hier innerhalb des Cylinders C in die Höhe, wobei die Streifen des Oels und der Lauge durch die Stäbe c vielfach geschlagen und gebrochen werden, so dass dadurch nach und nach eine möglichst innige Vermischung hervorgebracht wird. Nachdem die Flüssigkeit diese Wirkung erfahren hat, ergiesst sie sich oberhalb des Randes von C wieder in den Behälter J, um, so lange der Apparat in Bewegung ist, diesen Kreislauf fortzusetzen. Zwei Arbeiter ertheilen, indem sie an den Kurbeln drehen, der Axe AB die Geschwindigkeit von 140 Umdrehungen per Minute, welche ausreichend ist, um den Inhalt des Behälters fünf Mal per Minute durch den Mischapparat zu treiben. Zum Betrieb des Apparats wird man natürlich in Fabriken von einiger Bedeutung sich stets maschineller Kraft bedienen.

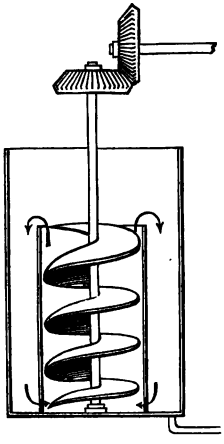


Fig. 8.

Auf demselben Prinzip beruht ein Apparat, wie er in Baku vielfach bei der Reinigung der Erdöle verwendet wird, und dessen Einrichtung aus Fig. 8 ersichtlich ist. Auch bei diesem Apparate, der nach Rossmässler[13]) von guter Wirksamkeit ist, ist es die archimedische Schnecke, welche das Flüssigkeitsgemisch an das obere Ende des inneren Cylinders wirft, von wo es in den äussern überläuft und durch Löcher am unteren Ende des inneren Cylinders immer wieder in denselben eingesaugt wird.

Mit Ausnahme des zuerst beschriebenen Apparates sind die erwähnten Einrichtungen sämmtlich darauf berechnet, eine weitere Verarbeitung des Oels, also eine Behandlung mit Säure darin vor-

[13]) Rossmässler, Fabrikation von Photogen und Schmieröl, Halle 1884 S. 14.

Digitized by Google

nehmen zu können. Häufig hat man aber hierfür eine getrennte Apparatur, weil man die Oele, um sie völlig frei von Lauge zu erhalten, doch zu lange der Ruhe überlassen muss, um die Wirksamkeit der Säure nicht zu beeinträchtigen, und weil andererseits die Dimensionen der Apparatur für die Laugenbehandlung aus naheliegenden Gründen bedeutend grössere sein können und müssen. Einmal ist die Differenz in den specifischen Gewichten zwischen Schwefelsäure und Oel viel bedeutender als zwischen Lauge und Oel, so dass in letzterem Fall auch bei langsamem Gang des Rührers noch eine innige Mischung zu erzielen ist; dann ist auch das Verhältniss zwischen dem Volum der Lauge und Schwefelsäure im Verhältniss zu Oel ein derartiges, dass im ersteren Falle beinahe der doppelte Raum beansprucht

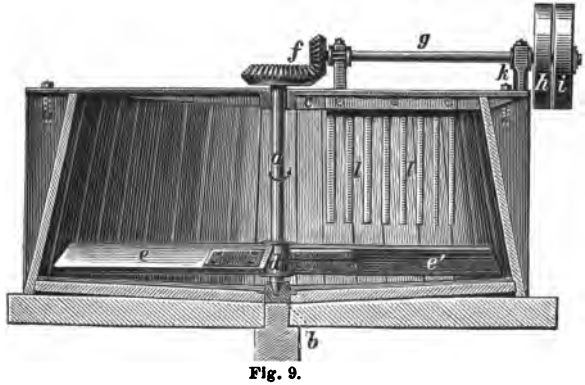


Fig. 9.

wird, als im letzteren. Aus diesen Gründen hat man für die Laugenbehandlung in den meisten Fällen eine besondere Apparatur.

Eine der gebräuchlichsten Einrichtungen zeigt Fig. 9. Dieselbe besteht in einem hölzernen, verbleiten Bottich mit dem verticalen Rührer a, welcher an dem Gussstück d die Flügel e und e' trägt, welche in der ersichtlichen schrägen Stellung befestigt sind. Die in dem Pfannenlager b ruhende Axe erhält ihre Bewegung durch den Antrieb f g, sowie eine Trieb- und Leerscheibe h und i. Die Lagerböcke k und k sind mit dem Querstück c verbunden, an welchem auch die Stäbe l l befestigt sind, die den Zweck haben, der rotirenden Bewegung der Flüssigkeit entgegenzuwirken und so eine bessere Mischung zu erzielen.

In neuerer Zeit hat man weit einfachere Apparate construirt,

Digitized by Google

die sogenannten Luftmischer, bei denen die Bewegung der Flüssigkeit durch einen kräftigen Luftstrom bewirkt wird. Da die meisten Destillationen ihre Oele gegenwärtig ohnedies durch Luftdruck pumpen[14]), so ist wohl überall ein Luftcompressor vorhanden, der die Anlage einer derartigen Extraktions-Einrichtung möglich macht. Wo dies nicht der Fall, muss man sich eben mit einem der früher beschriebenen Apparate begnügen. Fig. 10 zeigt einen Luftmischer, wie er in der Paraffinindustrie zur Entfernung des Kreosots aus den

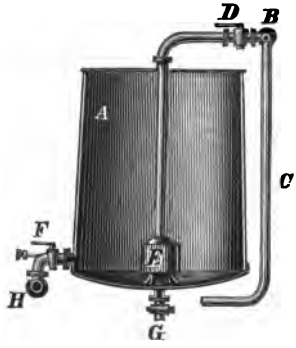


Fig. 10.

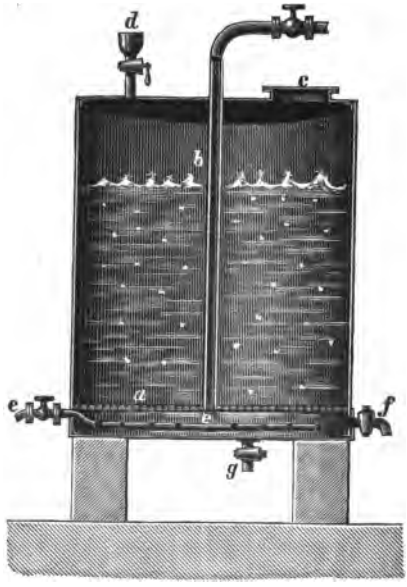


Fig. 11.

Oelen gebräuchlich ist. Das Mischgefäss von 3000—7500 kg Inhalt ist entweder aus 13 mm starken Bleiplatten hergestellt, oder aus Holz oder Gusseisen, in beiden letzteren Fällen dann mit 4 mm starkem Walzblei ausgekleidet. Röhre B steht durch Rohr C mit dem Windkessel in Verbindung. Beim Oeffnen des Hahnes D strömt die Luft durch das Rohr E, welches an der an seinem unteren Ende befindlichen Erweiterung eine Anzahl von kleinen gebogenen und den Boden des Gefässes fast berührenden Röhren trägt, in das Oel, mit welchem

[14]) Vergl. hierüber Ramdohr, Dingl. Polyt. Journ. CCXVI S. 158.

Digitized by Google

das Mischgefäss etwa zu zwei Drittel seiner Höhe gefüllt ist, und bringt es zum kräftigen Aufwallen. In das durch den Luftstrom durchgepeitschte Oel lässt man die Natronlauge langsam einfliessen, und erhält die Mischung so lange in kräftiger Bewegung, bis die Extraktion erfahrungsgemäss vollendet ist. Die gesättigte Lauge wird durch den Hahn G abgelassen, während das Oel durch die Röhrenleitung H in das für dasselbe bestimmte Reservoir fliesst.

Eine von dieser etwas abweichende Construktion wird von Lunge[15]) beschrieben (Fig. 11). a ist ein Siebboden, welcher zur Vertheilung der durch das 25 mm weite Luftrohr b eingeblasenen Luft dient, c Mannloch, d Hahntrichter zum Einfüllen der Oele und Laugen, e Dampfschlange, f Ablasshahn, etwas über dem Boden, g ebensolcher im Boden selbst. Man stellt den Lufthahn so, dass kein Verspritzen, sondern nur ein gutes Aufwallen stattfindet. Wegen des starken Aufwallens darf man das Gefäss nur etwa zu $^2/_3$ füllen.

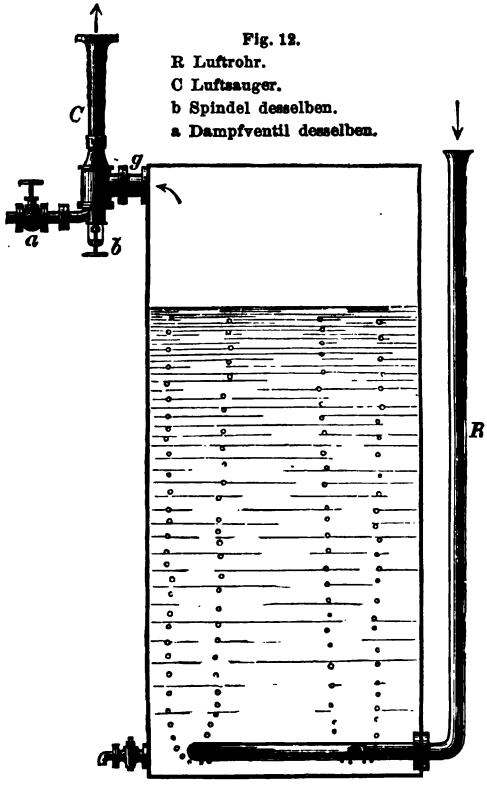


Fig. 12.
R Luftrohr.
C Luftsauger.
b Spindel desselben.
a Dampfventil desselben.

Ein einfacher und vorzüglich wirksamer Apparat dieser Art ist auch von Gebr. Körting in Hannover construirt worden; derselbe (Fig 12) ist nicht allein zum Mischen, sondern auch zum Sättigen von Flüssigkeiten mit Gasen anwendbar, und kann daher gleichzeitig zur Zersetzung der

[15]) Ind. der d. Steinkohlentheerdestillation etc. S. 201.

Digitized by Google

Laugen durch Kohlensäure oder schweflige Säure dienen, wie weiter hinten entwickelt wird.

In Vorstehendem haben wir die gebräuchlichsten Apparate zur Extraktion der Carbolsäure besprochen; es giebt noch andere Constructionen, die dieselben Dienste leisten, wenn sie den Anforderungen, die man an ein gutes Mischen stellen kann, Genüge leisten. Das Anwärmen der Mischflüssigkeiten geschieht am häufigsten durch eine eingelegte Dampfschlange; an manchen Orten erzielt man aber denselben Effekt, indem man die zur Extraktion zu verwendende Lauge in heissem Zustand einfliessen lässt.

Während des Betriebs, namentlich bei Oelen fremder Herkunft, ist es bisweilen erforderlich, sich davon zu überzeugen, ob die Extraktion vollendet ist, oder nicht. Man kann zu diesem Behufe zwei Wege einschlagen: man nimmt entweder 100 cc der Lauge und beobachtet, ob dieselbe beim Versetzen mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure die durch eine vorherige Bestimmung constatirten Volumprocente an roher Carbolsäure liefert; oder man zieht eine Probe des Oels, schüttelt dieselbe in einem graduirten Cylinder mit Natronlauge und beobachtet, ob sich das Volum dieser letzteren noch vergrössert. Ist dies der Fall, so muss noch länger gemischt werden. In der Regel genügen für vollkommene Extraktion $1^1/_2$—2 Stunden.

Nach erfolgter Extraktion überlässt man die Flüssigkeit etwa 6 Stunden der Ruhe, um dem Oel Zeit zu lassen, sich so vollständig als möglich von der Lauge zu trennen. Manchmal geschieht dies in den zur Extraktion dienenden Apparaten, in den meisten Fällen jedoch, und namentlich bei einigermaassen grösserem Betrieb, hat man hierfür eigene Gefässe, meistens stehende Cylinder, mehr hoch als weit, in welche auf irgend eine Weise, sei es durch Druck, vermittelst Pumpen etc., oder durch blosses Hineinlaufenlassen, wenn dies örtlich möglich ist, das Flüssigkeitsgemisch eingefüllt wird. Diese Gefässe haben an der tiefsten Stelle des Bodens einen Hahn zum Ablassen der Lauge in ein tiefer stehendes Reservoir, und etwas über dem Boden einen zweiten Hahn, der die erschöpften Oele direkt in die zu ihrer Aufnahme bestimmten Gefässe leitet. An ihrem oberen offenen Ende ist meistens eine Brücke mit 2 Rollen angebracht, über welche an einem Seil befestigt ein Schwimmer mit Laufgewicht läuft. Dieses letztere wird geführt durch eine an der Aussenseite des Cylinders angebrachte Eisenstange und ist mit einem

Digitized by Google

Zeiger versehen, welcher an einer Scala beim Ablassen der Lauge deren Volum anzeigt. Da man die Abnahme des Oelvolums aus der vorausgegangenen Bestimmung kennt, so lässt sich mit Hülfe dieser Vorrichtung die Trennung von Lauge und Oel ziemlich scharf bewerkstelligen. Gegen das Ende des Ablassens, welches schon an dem trüben Aussehen der jetzt fliessenden Lauge kenntlich ist, muss man sich natürlich häufiger einer zuverlässigeren Probe bedienen, und diese besteht darin, dass man von der Lauge von Zeit zu Zeit in Wasser fliessen lässt. Sobald sie sich darin nicht mehr gänzlich löst, schliesst man den Laugenhahn und öffnet den Oelhahn. Die Emulsion von Oel und Lauge, welche sich in dem Cylinder zwischen beiden Hähnen befindet, bleibt im Dekantirgefäss und kommt einer neuen Scheidung zu Gute, während die abgelassene Phenolnatronlauge direkt in das zu ihrer weiteren Verarbeitung bestimmte Gefäss geschafft wird.

Bevor wir die Besprechung der Extraktion der Carbolsäure aus den Theerölen verlassen, erübrigt es noch, neuer Versuche zu gedenken, die zum Theil mit Erfolg die Umgehung der Anwendung der immerhin theueren caustischen Lauge anstreben. In erster Linie ist hier eines neuen von W. W. Staveley[16]) entdeckten Processes zu erwähnen, der, obgleich mehr in das Gebiet der Sodafabrikation schlagend, dennoch für die Fabrikation von Carbolsäure von Wichtigkeit werden könnte. Staveley hat gefunden, dass beim Rühren einer Mischung von Glaubersalzlösung und gelöschtem Kalk unter allmählichem Zusatz von Theerkresol eine vollständige Umwandlung des Sulfats in Natriumcresylat unter Abscheidung von Calciumsulfat erfolgt. Die Lösung des ersteren kann leicht durch Kohlensäure zersetzt werden, wobei eine Lösung von Soda entsteht und das Kresol sich wieder abscheidet. Im Laboratorium der Firma Gaskell, Deacon & Co. wurde hierbei eine Zersetzung bis zu 96 Proc. des Sulfats erzielt.

An Stelle der Phenole können auch die phenolhaltigen Theeröle verwendet werden, wobei dann nach erfolgter Umsetzung die neutralen Oele auf der Oberfläche der Natriumphenolatschicht schwimmen und abgezogen werden können. Bei Anwendung der Oele zeigt es sich indessen, dass ein Theil des Oels mit dem Calciumsulfat und

---

[16]) Journ. soc. chem. Ind. 1888. VII. S. 807. Chem.-Ztg. 1889. S. 96. Engl. Pat. No. 17657 v. 23. Dez. 1887.

Digitized by Google

dem Natriumphenolat gemischt bleibt und eine Art Emulsion bildet, welche die Einfachheit des Verfahrens beeinträchtigt. Durch Anwendung von Filterpressen liesse sich dieser Nachtheil jedenfalls vollständig heben.

Statt des Glaubersalzes lässt sich im vorliegenden Verfahren mit Vortheil auch ein sulfithaltiges Sulfat verwenden, ja es erfolgt sogar mit Natriumsulfit die Umsetzung viel leichter als mit Sulfat. Bei Anwendung von schwefelsaurem Kali kann das Verfahren in gleicher Weise zur Darstellung von Potasche dienen.

Es ist uns nicht bekannt geworden, ob diese Methode schon irgendwo zur Extraktion von Carbolsäure aus den Oelen Verwendung findet, aber sie verdient die Aufmerksamkeit der Theerdestillateure in hohem Maasse.

Das gleiche Verfahren ist übrigens bereits früher (Engl. Pat. No. 5824 v. 21. Apr. 1887) an J. W. Kneights und W. D. Gall patentirt worden, allerdings nur in Anwendung auf die Extraktion der Phenole aus Theerölen. Es ist nicht ersichtlich, welcher Unterschied zwischen dem Verfahren dieser letzteren Autoren und dem von Staveley existirt, die Priorität des Gedankens scheint somit Kneights und Gall anzugehören.

Späterhin hat dann noch J. H. Eastman[17]) in Liverpool ein Patent entnommen auf die Extraktion der Carbolsäure direkt aus dem Theer unter gleichzeitiger Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak und einer Masse, welche als Ueberzug für Eisen und Stahl, Schiffsböden etc. benutzt werden kann. Er erhitzt den rohen Theer auf etwa 100° F. (= 37,7° C.) und mischt denselben innig mit Gips und Wasser; es muss so lange Gips zugesetzt werden, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Dabei scheidet sich das Gemisch in eine wässerige Lösung, gereinigten Theer und einen Niederschlag, welcher die Phenole enthält. Man behandelt denselben mit Schwefelsäure und entzieht ihm hierauf die Phenole durch leichtes Theeröl, aus welcher Lösung man dann auf bekannte Weise durch Extraktion und Fällung die Phenole isolirt. Das Ammonsulfat erhält man durch Eindampfen der wässerigen Lösung, während der gereinigte Theer durch Verdünnung mit geeigneten Lösungsmitteln, wie Petroleum, Naphta u. dergl. als Anstrichsmittel präparirt wird. Der Werth dieses Verfahrens scheint ein sehr zweifelhafter zu sein.

[17]) Engl. Pat. 10192 v. 13. Juli 1888.

Digitized by Google

2. Reinigung der Phenolnatronlösung.

Die sorgfältige Reinigung der rohen Carbollauge ist ein Cardinalpunkt in der Fabrikation der krystallisirten Carbolsäure. Wir haben bereits kennen gelernt, dass gewisse, indifferente Körper und die sogenannten Brandharze die Eigenschaft besitzen, sich in caustischer Natronlösung, ganz besonders aber in der Lösung des Phenolnatrons, aufzulösen. Unter diesen steht das Naphtalin oben an, und es ist ganz unmöglich, eine gute Waare zu erzielen, wenn diese Körper nicht mit Sorgfalt entfernt worden sind. Das hat auch schon Runge, der Entdecker der Carbolsäure, eingesehen, und welchen hohen Werth er auf die Entfernung dieser indifferenten Körper gelegt hat, geht schon aus dem Verfahren zur Bereitung der reinen Carbolsäure hervor, welches dieser Forscher hinterlassen hat.

Nach ihm unterwirft man die, vermittelst Säure aus ihrer Kalkverbindung abgeschiedene, rohe Säure der fraktionirten Destillation, löst das Destillat in Wasser und fällt die Carbolsäure mit basisch-essigsaurem Blei. Man trocknet den entstehenden Niederschlag und destillirt ihn aus einer Retorte; was übergeht ist nach Runge reine Carbolsäure. Auf diese Weise gelingt es allerdings, die Kohlenwasserstoffe und Brandharze zu entfernen, aber dieser Methode kann schon um desswillen eine praktische Bedeutung nicht zukommen, weil die Löslichkeit der Carbolsäure im Wasser eine viel zu geringe, und das Verfahren an und für sich ein viel zu complicirtes und mit grossen Verlusten verknüpftes ist.

Nach Hugo Müller[1]) entfernt man die gelösten Brandharze und indifferenten Oele auf die Weise, dass man die Lauge soweit mit Wasser verdünnt, bis ein weiterer Zusatz keine Ausscheidung von Naphtalin mehr zur Folge hat. Die Flüssigkeit, welche sich alsbald dunkel färbt, soll man dann in flachen Gefässen mehrere Tage der Einwirkung der Luft aussetzen, und die braune Lösung, bevor man zur Fällung schreitet, durch Filtration von den in Folge der Oxydation unlöslich gewordenen Brandharzen trennen. Diese

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1865 S. 270. Dingl. Polyt. Journ. CLXXIX S. 461. Polyt. Centralbl. 1865 S. 1082. Chem. Centralbl. 1866 S. 222. Wagner, Jahresber. 1865 S. 626.

Digitized by Google

Methode ist indessen durchaus unzuverlässig und wird wohl auch nirgends mehr praktisch ausgeführt. Einmal ist es schwer, wie Lunge mit Recht bemerkt, den Punkt zu treffen, bei welchem die Naphtalinausscheidung aufhört, und dann auch hat man gar keinen Anhaltspunkt darüber, wann die Brandharze unlöslich geworden sind. Zudem erfordert das Verfahren durch die Anwendung flacher Oxydationsgefässe eine grosse räumliche Ausdehnung und ist schon aus diesem Grunde undurchführbar.

Etwas einfacher, aber wohl mit dem gleichen Erfolg verfährt Vincent[2]). Er führt die Extraktion mit concentrirter Lauge aus und verdünnt nachher mit dem fünf- bis sechsfachen Volumen heissen Wassers, um die Kohlenwasserstoffe abzuscheiden. Eine solche Behandlung ist indessen durchaus unzulänglich, und es wird nie gelingen, nach diesem Verfahren tadellose Waare, wie sie heute ganz allgemein verlangt wird, zu bekommen.

Ein weiteres Verfahren findet sich in Muspratt-Stohmann's Encyclopäd. Handbuch der technischen Chemie[3]) angegeben. Man lässt darnach die Kreosotlauge in grosse, oben offene hölzerne Bottiche oder Fässer, in welchen sich am Boden ein mit Löchern versehenes Dampfrohr hinzieht. Nach mässiger Erwärmung der Lauge setzt man so viel frisch gelöschten Kalkbrei zu, dass die gesammte Flüssigkeit ganz undurchsichtig weiss erscheint. Das Durcharbeiten der Masse geschieht mit einer hölzernen Krücke, und die Erwärmung wird ununterbrochen 12 Stunden lang fortgesetzt. Schon nach einigen Stunden Erwärmung überzieht sich die Oberfläche der Kreosotlauge mit einer Haut, welche nach und nach sich in einen dichten, rothen, blasigen Schaum verwandelt. Derselbe besteht aus dem noch in der Lauge zurückgebliebenen Naphtalin, untermischt mit Kalk. Dieser Schaum wird nach und nach mittelst eines durchlöcherten hölzernen Löffels sorgfältig entfernt, eine Arbeit, welche übrigens auch am Schlusse, nach Abkühlung der Lauge, vorgenommen werden kann. Es kann auf diese Weise alles Naphtalin bis auf eine ganz geringe Spur entfernt werden, nur ist die Höhe der Temperatur hierbei von ausserordentlicher Wichtigkeit. Wird dieselbe zu hoch gehalten, so dass die Flüssigkeit in starke Wallung geräth, so ist damit das Gelingen der Operation in Frage gestellt. Der Vorgang hier-

[2]) Payen, Précis de chimie industrielle, 6. Aufl. II. Bd. S. 961.
[3]) III. Aufl. VI. Bd. S. 1181.

Digitized by Google

bei scheint der zu sein, dass der Kalk mit Naphtalin eine unlösliche Verbindung eingeht, oder dass, was wahrscheinlicher ist, die Wirkung des Kalks eine rein mechanische ist, insofern das Naphtalin aus der durch einströmenden Dampf sich verdünnenden Kreosotlauge sich an der Oberfläche unlöslich ausscheidet, den ungelösten Kalk einhüllt und damit eine Art Emulsion bildet.

Es kann sein, dass dies Verfahren von grösserer Wirksamkeit ist als die vorher erwähnten, aber so viel steht fest, dass es heute, wenn es sich darum handelt, krystallisirte Carbolsäure darzustellen, nicht mehr angewendet wird. Den Keim des heute ganz allgemein üblichen Verfahrens zur Reinigung der Kreosotlaugen trägt eine Methode in sich, welche von H. Schnitzler[4]) herrührt. In einer kupfernen Blase destillirte derselbe rohes schwarzes Carbolnatron (15 kg circa 10 St.), bis das Destillat milchig wurde. Dasselbe bestand aus Wasser, Naphtalin, Theerölen und Phenol. Die Hauptmenge des Phenols blieb mit dem Natron verbunden, als eine nach dem Erkalten feste Masse zurück. Die Maximaltemperatur des Dampfraumes war 170°; die Temperatur der flüssigen Masse wurde nicht bestimmt, muss aber bedeutend höher gewesen sein. Die Masse wurde im Kessel in Wasser gelöst und auf das 3—4 fache des ursprünglichen Volums verdünnt. Nach einigen Tagen hatte sich ein Schlamm abgesetzt. Aus der Lösung wurde das Phenol durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden und aus einer Glasretorte destillirt. Nach Beseitigung des zuerst übergegangenen Wassers wurde ein farbloses, flüssiges Phenol von Honiggeruch erhalten, welches durch ein Körnchen Chlorcalcium oder krystallisirten Phenols in wenigen Minuten erstarrte, so dass die Krystallmasse nur eben feucht erschien. Ein Versuch, statt der Natronlauge Kalkmilch bei der Extraktion anzuwenden, misslang vollständig.

Man sieht leicht ein, dass diese Methode bereits den Stempel der Durchführbarkeit im Grossbetrieb an der Stirne trägt, und sie ist es denn auch in der That, die sich im Laufe der Jahre in Deutschland zu einer solchen Vollkommenheit entwickelt hat, dass das deutsche Fabrikat heute jede Concurrenz mit dem englischen Musterpräparat aushalten kann und von demselben in keiner Weise übertroffen wird. Das Verfahren zur Reinigung der Carbolnatronlauge, wie es heute wohl überall durchgeführt wird, besteht wie an-

[4]) Dingl. Polyt. Journ. CCXIV S. 86.

Digitized by Google

gedeutet in einer Verflüchtigung der indifferenten Oele durch Wärmezufuhr, wobei gleichzeitig die gelösten Brandharze in einen unlöslichen Zustand übergehen.

Die Ausführung dieses Verfahrens ist die folgende: Die rohe Carbollauge wird in eine mit Feuerung und direktem Dampfrohr versehene Blase gedrückt oder gepumpt und durch Feuer darin zum Sieden erhitzt. Die Blase zeigt eine ähnliche Einrichtung wie die bekannte Leichtölblase, und ist mit einem Kühler verbunden, in welchem die verflüchtigten Produkte sich condensiren. Dieser letztere ist mit Dampfrohr versehen, um ihn anheizen zu können, im Falle das Kühlerrohr durch Naphtalin sich verstopfen sollte. Häufig benützt man zu diesem Zweck alte Dampfkessel, da es ganz gleichgültig ist, von welcher Form und Construktion dieselben sind; manchmal bedient man sich auch geradezu der Leichtölblase, indem man sie zu diesem Zweck mit einem Dampfrohr versieht, das man längs des Bodens oder rund herum laufen lässt, und mit einer Anzahl kleiner Löcher versehen hat.

Sobald die Flüssigkeit im Kessel in richtiges Sieden gekommen ist, was man an der regelmässigen Destillation bemerkt, öffnet man den Dampfhahn und lässt einen kräftigen Dampfstrom in die Flüssigkeit eintreten. Dieser entführt das Naphtalin, sowie die andern Kohlenwasserstoffe und eine grosse Menge basischer Körper, die sich in der Carbollauge gelöst haben und hauptsächlich aus Basen der Pyridinreihe bestehen. Das Destillat ist anfänglich ganz klar und besteht aus einer öligen und einer wässerigen Schicht. In dem Maasse, als die erstere sich verringert, verändert sich auch das Aussehen der wässerigen Schicht. Anfänglich nur schwach opalisirend wird sie immer milchiger und schliesslich kommt eine Periode, in der sie geradezu feste Kohlenwasserstoffe führt. Dieser Punkt ist ein sicheres Kennzeichen, dass nunmehr die Entfernung der Kohlenwasserstoffe fast vollständig gelungen ist; die Flüssigkeit wird jetzt wieder heller und zeigt schliesslich nur Spuren von Opalisation.

Jetzt ist die Reinigung der Laugen von Kohlenwasserstoffen beendigt, und die Brandharze haben sich in derselben in unlöslicher fester Form abgeschieden. Das Volum der Lauge ist ungefähr dasselbe wie zu Anfang geblieben, und es würde leicht gelingen, aus der so gereinigten Lauge krystallisirte Carbolsäure zu gewinnen. Es ist indessen noch ein anderer Punkt, der hier zu berücksichtigen ist. In die Carbollauge gehen bei der Extraktion auch gewisse

Digitized by Google

Schwefelverbindungen von penetrantem Geruch über, welche schwieriger zu entfernen sind, und bei ungenügender Reinigung die resultirende Waare, wegen des unangenehmen Geruchs, den sie ihr ertheilen, unverkäuflich machen. Sie sind aber ebenfalls mit den Wasserdämpfen, wenngleich auch schwieriger flüchtig. Das Abtreiben der Carbollauge mit Dampf muss daher auch nach dem Wiederauftreten eines klaren Destillationswassers so lange fortgesetzt werden, bis dieses Destillat nur noch einen ganz schwachen Geruch zeigt. Denselben gänzlich zu beseitigen gelingt nicht, vermuthlich weil die Carbolnatronlösung in der Wärme doch etwas zersetzlich ist, allein der Geruch des Destillats aus gut abgeblasener Lauge ist deutlich unterschieden von jenem aus noch nicht vollkommen tadellosem Kreosotnatron.

In der Regel beansprucht dieser Process ununterbrochen 12 Stunden. Die Lauge passirt dann noch ein offenes Filter, um sie von den ausgeschiedenen Brandharzen zu trennen, läuft in ein besonderes Bassin und ist dann zum Ausfällen fertig.

Auf das richtige Ausblasen der Carbollauge kann nicht genug Werth gelegt werden; hiervon allein hängt es ab, ob es gelingt eine tadellose Waare zu erzielen, oder nicht. Man darf sich durchaus nicht verleiten lassen, diesen Process zu unterbrechen, wenn das Destillat wieder klar läuft, aber noch nicht ganz den Geruch nach Schwefelverbindungen verloren hat. Gelingt es einem dann auch, eine Waare zu erzielen, die in Bezug auf Schmelzpunkt und Löslichkeit allen Anforderungen entspricht, so zeigt sie einen penetranten Geruch, der sich durch weiter unten zu besprechende Maassnahmen nur unvollständig entfernen lässt, und findet in Folge dessen keine willigen Abnehmer. Es sind aber nur ganz minimale Spuren von Verunreinigungen, die diesem Produkt anhaften, und daher auf seine physikalischen Eigenschaften keinen Einfluss ausüben.

3. Fällung der rohen Carbolsäure.

Nachdem man den alkalischen Extrakt der rohen Carbolsäure in der beschriebenen Weise von schädlichen Verunreinigungen befreit hat, kann man zur Abscheidung derselben schreiten. Dies kann natürlicherweise auf verschiedene Art erfolgen, geschieht aber in der Praxis wohl grösstentheils unter Anwendung von starken Mineral-

Digitized by Google

säuren, in der Regel Schwefelsäure oder Salzsäure, seltener schwefliger Säure oder Kohlensäure. Für die Güte des zu erzeugenden Produkts ist es bei der Einhaltung entsprechender Vorsichtsmaassregeln ganz gleichgültig, welchem Verfahren man den Vorzug geben will; es kann sich also in diesem Falle nur um die grössere oder geringere Rentabilität der Ausführung handeln, ein Punkt, welcher allerdings bei der Fabrikation der Carbolsäure im Allgemeinen bisher wenig beachtet worden ist, aber gewiss eine eingehende Würdigung verdient. Dies ist auch von verschiedenen Seiten anerkannt worden, und es liegen in Folge dessen eine Reihe von Vorschlägen vor, deren eingehendere Besprechung wir in diesem Abschnitt nicht unterlassen wollen.

Am Häufigsten wird wohl zur Zeit noch die Zersetzung der Phenolnatronlauge mit Schwefelsäure vorgenommen. Dieser Process wird allgemein in hölzernen mit Walzblei ausgeschlagenen Kästen oder Bottichen von entsprechenden Dimensionen ausgeführt; eiserne Gefässe anzuwenden ist nicht rathsam, weil diese unter dem Einfluss der sauren Glaubersalzlösung doch zu stark leiden. Zum Durcheinandermischen von Säure und Phenollauge kann man sich einer der weiter oben beschriebenen Mischvorrichtungen bedienen, zieht indessen meistens die Anwendung von Handrührern (Krücken) vor, weil das Mischen in diesem Falle nur sehr kurze Zeit in Anspruch nimmt, und daher leicht von dem mit der Zersetzung beauftragten Arbeiter ausgeführt werden kann.

In Bezug auf Herkunft und Concentration der zu verwendenden Säure gehen die Meinungen der Fachleute auseinander. Nach Watson Smith[1]) verschmähen die Fabrikanten in Lancashire die Schwefelsäure aus Pyrit und wenden nur solche aus Rohschwefel an. Lunge hält dies für ein unbegründetes Vorurtheil, und es unterliegt gar keinem Zweifel, dass dem in der That so ist. Bei uns in Deutschland wird ja wohl ausschliesslich Säure aus Pyriten, und zwar mit bestem Erfolg, angewendet. Von grösserem Einfluss ist die Concentration der Säure, und hier kann allerdings bei unrichtiger Arbeit viel Schaden angerichtet werden.

Nicht nachdrücklich genug kann in dieser Hinsicht vor der Verwendung von 66grädiger Schwefelsäure gewarnt werden. Nicht nur tritt bei der Vermischung der concentrirten Säure mit Phenolnatronlauge

[1]) Lunge, Ind. der Steinkohlentheerdest. S. 205.

Digitized by Google

eine so bedeutende Erhitzung ein, dass sich ein Theil, und zwar der bessere, der Carbolsäure verflüchtigt, sondern man läuft auch noch Gefahr, dass ein Theil der, bereits an der Oberfläche der Flüssigkeit abgeschiedenen, Carbolsäure in wasserlösliche Sulfosäuren übergeführt wird, welche bei der darauffolgenden Waschung zum Theil verloren gehen, zum Theil aber auch bei der Destillation der rohen Säure sich zersetzen und in Folge der auftretenden Zersetzungsprodukte die Krystallisation der Säure erschweren, und häufig die Ursache des schlechten Geruchs derselben werden. Von geringerer Bedeutung hierbei ist der Umstand, dass die bei der Zersetzung entstehende Glaubersalzlösung so concentrirt wird, dass sie beim Erkalten auskrystallisirt und, durch Verstopfung der Hähne und Rohrleitungen, Veranlassung zu sehr unangenehmen Arbeiten giebt. Mehr als 60° Bé. sollte die zu verwendende Säure nie zeigen, es ist sogar rathsam, dieselbe noch stärker, etwa auf 35—40° Bé, zu verdünnen. Die Anwendung der 60grädigen Säure bietet gegenüber der concentrirten Schwefelsäure ausserdem noch den Vortheil einer grösseren Billigkeit, was heutzutage von immer grösserer Bedeutung wird.

Man kann sich zur Abscheidung der rohen Carbolsäure auch der Abfallschwefelsäure bedienen, welche sich bei der Reinigung der rohen Leichtöle ergiebt, allein wenn es sich um die Darstellung krystallisirter Säure handelt, muss man davon Abstand nehmen. Diese Säure enthält bekanntlich die Brandharze und andere theerige Produkte, welche das rohe Leichtöl verunreinigen, ferner basische Körper und solche von unbekannten Eigenschaften, und bildet eine schwarze, theerähnliche Flüssigkeit. Beim Verdünnen mit ihrem gleichen Volum Wasser werden diese Substanzen zum grössten Theil niedergeschlagen, und man erhält eine röthlich gefärbte, verdünnte Schwefelsäure, welche noch alle Basen in Form schwefelsaurer Salze, ferner gewisse Sulfosäuren und auch Körper enthält, welche ihr einen eigenthümlichen, penetranten Geruch ertheilen. Diesen letzteren kann man zwar grösstentheils entfernen, wenn man die verdünnte Abfallsäure in Steintrögen, ähnlich wie die Carbollauge, mit Dampf abbläst, aber man kann sich leicht denken, dass der Gehalt derselben an Sulfosäuren und Basen, welcher, wenn er auch nur in minimaler Menge in die ausgefällte Carbolsäure übergeht, Veranlassung zur Erzeugung eines minderwerthigen Produktes giebt. Diese Beobachtung hat man immer gemacht, wie vorsichtig man auch die Reinigung der

Digitized by Google

Abfallsäure durchgeführt haben mochte. Es ist überflüssig zu erwähnen, dass man daher die durch Verdünnen gereinigte Abfallsäure nur dann unbedenklich verwenden darf, wenn es sich zur Abscheidung roher Carbolsäure, etwa aus Kreosotöl, handelt, welche, in diesem Zustande, ohne weitere Destillation zur Desinfektion von Latrinen etc. Verwendung finden soll.

Nach Angaben von Hugo Müller[2]) kann die Fabrikation krystallisirter Carbolsäure wesentlich erleichtert und abgekürzt werden, wenn man der Destillation eine fractionirte Sättigung der rohen Carbolsäure, sowie eine fraktionirte Fällung derselben vorausgehen lässt. Erstere haben wir bereits früher bei der Extraktion der Carbolsäure erwähnt; die fraktionirte Fällung führt Müller auf die Weise aus, dass er in einer Probe der gereinigten Carbolnatronlösung die Menge der Carbolsäure bestimmt und daraus die Quantität der zur Fällung erforderlichen Schwefelsäure berechnet. Zu der Gesammtmenge der Lauge fügt er nun unter starkem Umrühren ca. $^1/_6$ bis $^1/_8$ der berechneten Säuremenge und erreicht dadurch, dass zunächst die durch die Oxydationswirkung der Luft veränderte harzige Substanz, gemengt mit wenig Phenol und Kresol ausfällt. Ein zweiter Zusatz fällt hauptsächlich die lockerer gebundenen Kresole, und nach einigen Versuchen gelingt es in der Regel, die Menge der Säure so zu treffen, dass durch die dritte und letzte Ausfällung fast reines Phenol erhalten wird, das nach einmaligem Destilliren schon fest wird. Dieses Verfahren bietet zweifelsohne gewisse Vortheile, allein es macht die fraktionirte Destillation der abgeschiedenen Säure nicht überflüssig, und diesem Umstande ist es wohl zuzuschreiben, wenn dasselbe in die Technik wenig Eingang gefunden hat. Dies ist um so begreiflicher, seit man gefunden hat, dass die Anwesenheit von Kresolen die Krystallisirbarkeit der Carbolsäure nicht beeinträchtigt, wie man früher angenommen hat, sondern nur auf die Menge der direkt auskrystallisirenden Säure von Einfluss ist. Auf diesen Punkt hat bereits Schnitzler[3]) aufmerksam gemacht, und seither hat man lediglich die Richtigkeit dieser Angabe bestätigen können.

Um die Verwendung der lästigen Abfallsäure für diesen Zweck

---

[2]) loco cit.
[3]) loco cit.

Digitized by Google

zu ermöglichen, hat der Verfasser dieses Buches vor einigen Jahren[4]) einen Vorschlag gemacht, welcher sich an ein Patent von Lowe und Gill[5]) anlehnt. Letzteres bezieht sich auf die Verwendung von schwefliger Säure zur Zersetzung der Carbolnatronlösung, die Gewinnung der Sulfite aus den wässrigen Lösungen, oder Wiederbenutzung der letzteren zur Erzeugung von schwefliger Säure. Ersteres ist nicht zu empfehlen, weil die resultirenden Krystalle von schwefligsaurem Natron braun gefärbt sind und ihr Krystallwasser Carbolsäure enthält. Das Produkt liesse sich also nur für Desinfektionszwecke verwenden; Geruch und Farbe machen es für alle anderen Verwendungen beinahe werthlos, und eine nachfolgende Reinigung vertheuert dasselbe zu sehr.

Die Reduktion der Abfallsäure zu schwefliger Säure kann natürlich nach bekannten Verfahren erfolgen. Da dieselbe bereits eine Menge Stoffe gelöst enthält, welche diese Reduktion bei höherer Temperatur zu bewirken im Stande sind, so erübrigt nur noch, die Menge derselben dermassen zu vergrössern, dass sie zur Zersetzung der ganzen Säure hinreichend ist. Lunge[6]) schlägt desshalb vor, dieselbe mit Sägemehl zu vermischen und in eisernen Kesseln zu erhitzen. Durch Combination des vorerwähnten Verfahrens von Lowe und Gill mit einem Patent von Gutzkow[7]) kann nach unserem Vorschlag die so gewonnene schweflige Säure in rationeller Weise zur Fällung bei der Carbolsäurefabrikation verwendet werden.

Zu diesem Zweck gelangt dieselbe aus dem Zersetzungsgefäss zunächst in eine ausgebleite Kammer, in welcher sich Wasser sowie mitgerissene Kohletheilchen niederschlagen. Das hiervon gereinigte Gas enthält aber noch Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe und empyrheumatische Substanzen, von welchen nur ersteres bei der Fällung ohne schädlichen Einfluss ist. Letztere hingegen müssen vollständig entfernt werden, und hierin liegt der Schwerpunkt des Verfahrens. Nach vorläufigen Versuchen gelingt die Reinigung des Gases von diesen Stoffen befriedigend auf die folgende Weise: Die schweflige Säure wird mit Hülfe eines Körting'schen Strahlapparats durch

[4]) Zur Beseitigung und Verwerthung der Abfallsäure in Petroleumraffinerien und Theerdestillationen. „Chemiker-Zeitung" 1885 No. 44.

[5]) Engl. Patent [1880] 1456.

[6]) Steinkohlentheer S. 241.

[7]) Am. Pat. 198 293 vom 29. Aug. 1877 und Ber. d. d. chem. Ges. XI S. 812.

Digitized by Google

eine Reihe von Gefässen gesogen, von denen die ersten schweres Theeröl zur Absorption der Kohlenwasserstoffe, die folgenden Wasser und einige weitere Schwefelsäure enthalten. Der Gasstrom passirt alsdann einige enge und hohe Cylinder mit ausgeglühter Holzkohle, welche die empyrheumatischen Stoffe absorbirt. Natürlich muss durch vorläufige Versuche die Anzahl der nöthigen Gefässe festgestellt werden. Unmittelbar hinter diesen Cylindern folgt das Zersetzungsgefäss, welches das carbolsaure Natron enthält und an dem der Körting'sche Apparat angebracht ist. Das schwefligsaure Gas

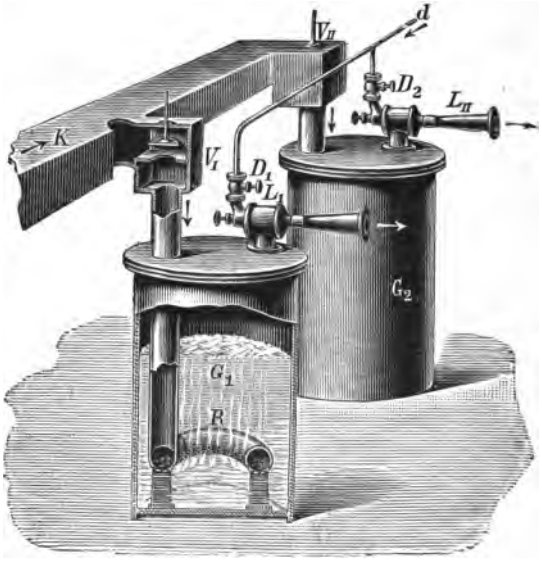


Fig. 13.

K Holzrohr mit Blei ausgeschlagen, zur Herleitung der schwefligen Säure.
V_1 V_2 Ventile für dieselbe.
G_1 G_2 Eiserne, mit Blei gefütterte Gefässe.
R Vertheilungsrohr der Säure.
L_1 L_2 Luftsauger.
d Dampfrohr.
D_1 D_2 Dampfventile.

tritt durch einen Ring mit vielen kleinen Oeffnungen, in der gleichen Anordnung, wie bei den in einem früheren Kapitel beschriebenen Luftmischern, in die Flüssigkeit ein, und es ist dafür Sorge getragen, dass man den Strom jederzeit in ein anderes Gefäss umschalten kann. Fig. 13 zeigt die Anordnung der ganzen Anlage, wie sie von H. Rössler zur Verarbeitung der schwefligen Säure auf Kupfervitriol angegeben worden ist. Sobald man sich durch Probenahme davon überzeugt hat, dass die Zersetzung beendet ist, trennt man die obenauf schwimmende, rohe Carbolsäure vom schwefligsauren Natron. Letzteres fliesst direkt in einen Kessel, in welchem es durch

Digitized by Google

eine entsprechende Menge Aetzkalk caustisirt wird. Der entstehende schwefligsaure Kalk kann zur Entwickelung von schwefliger Säure benutzt werden, während die caustische Lauge wieder zur Extraktion neuer Mengen von Carbolsäure in den Kreislauf der Fabrikation zurückwandert.

Man hätte auf diese Weise noch neben der Verwerthung der Abfallsäure den doppelten Vortheil erzielt, dass die Natronlauge nicht verloren geht und dass man auch die in den, bei dem seither üblichen Verfahren abgehenden, Glaubersalzlösungen aufgelöste und suspendirte Carbolsäure in der caustisirten Lauge wiedergewinnt. Ausdrücklich muss indessen hervorgehoben werden, dass wir nicht Gelegenheit hatten, dieses Verfahren im Grossen auszuführen, sondern dass sich die gesammten Angaben nur auf Laboratoriumsversuche beziehen, deren Resultate allerdings zufriedenstellende waren.

Die bei der Zersetzung mit Schwefelsäure fallende Glaubersalzlösung ist wohl nirgends Gegenstand der Wiedergewinnung. Einmal ist ihre Menge verhältnissmässig gering, dann befindet sie sich in einer derartigen Verdünnung, dass man sie erst eindampfen muss, um sie zum Krystallisiren zu bringen, und schliesslich ist das resultirende Glaubersalz, an und für sich schon ein billiger Artikel, im vorliegenden Falle braun gefärbt und zeigt starken Carbolgeruch, so dass man es calciniren muss, um es verwerthbar zu machen. Dies letztere lässt sich aber mit Erfolg nur dann durchführen, wenn grössere Mengen des Produkts zur Verfügung stehen. Mit Rücksicht auf diese Verhältnisse und gezwungen durch die Nothwendigkeit, auf eine für die Brunnen der Nachbarschaft nicht nachtheilige Beseitigung der carbolhaltigen Glaubersalzlösungen, habe ich in einer von mir geleiteten Fabrik, der ausserdem durch vorhandene Russanlagen noch billige Wärmequellen zur Verfügung standen, folgendes Verfahren mit Vortheil ausgeführt.

Die abgeblasene Carbolnatronlösung wurde wieder in den Extraktionsapparat zurückgebracht und in dem zur Aufnahme der Natronlauge vorhandenen Gefäss eine zur Zersetzung derselben ausreichende Menge von saurem Natriumsulfat gelöst. Dieses letztere, gewöhnlich unter dem Namen Weinsteinpräparat im Handel, ist bekanntlich ein Nebenprodukt der Salpetersäurefabrikation und von den Sodafabriken zu erstaunlich billigen Preisen zu beziehen. Hat man eine Schwefelsäurefabrik in der Nähe, so kommt die im „Bisulfat“

Digitized by Google

enthaltene, sogenannte „freie“ Schwefelsäure wesentlich billiger, als Säure von 66 oder 60° Bé. Dieses Produkt kommt mit 30 und mehr Procent freier Säure (als SO_3 berechnet) in den Handel, und man erzielt damit den doppelten Vortheil eines billigen Zersetzungsmittels und der Möglichkeit der Wiedergewinnung des Glaubersalzes. Phenolnatron- und Bisulfatlösung werden noch heiss gemischt; die Zersetzung ist eine vollständige und die etwaige Bildung von Sulfosäuren vollkommen ausgeschlossen. Durch Bestimmung des Gehalts an wirksamer Säure in der Bisulfatlösung wird die Zersetzung so geführt, dass der Ueberschuss an letzterer minimal ist und vor dem Eindampfen in den Pfannen auf den Russöfen nur ein geringer Zusatz von Natronlauge nöthig ist, um der Zerstörung der Pfannen vorzubeugen. Man nimmt von letzterer einen kleinen Ueberschuss und schützt dadurch die, in Lösung oder Suspension sich befindliche, Carbolsäure vor Verflüchtigung. Ausserdem werden dadurch geringe Mengen von Eisen und Thonerde gefällt, was sehr wesentlich ist für den Werth des resultirenden Produktes.

Die so gereinigte Glaubersalzlösung passirt ein offenes Filter und fliesst in ein Bassin, von wo aus sie durch eine Pumpe in die Eindampfpfannen gehoben wird, und zwar in dem Maasse, als die Flüssigkeit in der Pfanne durch Verdampfung abnimmt. Nach erreichter Sättigung läuft die concentrirte Lauge in Krystallisirgefässe aus Holz oder Eisen und erkaltet darin; die Mutterlauge fliesst in das Bassin zurück, die Krystalle aber werden nach dem Zerkleinern an der Luft möglichst verwittern lassen, um schliesslich in einem Calcinirofen geglüht zu werden und so ein vollständig eisenfreies Produkt zu liefern, welches von Spiegelglasfabriken gut bezahlt wird. Zweckmässiger wäre hier vielleicht das Verfahren von Péchiney[8]), wobei dem in seinem Krystallwasser geschmolzenen Glaubersalz durch Zusatz von Kochsalz oder Magnesiumsulfat, oder einem Gemenge beider, das Wasser entzogen wird und sich wasserfreies Glaubersalz ausscheidet, welches durch Centrifugiren von der Mutterlauge getrennt werden kann. Die Mutterlauge enthält etwas Phenolnatrium, woraus sich durch Zusatz von Säure die Carbolsäure leicht abscheiden lässt.

Das erwähnte Verfahren wird man indessen nur da anwenden, wo es sich um wirklich nennenswerthe Mengen von Glaubersalz

[8]) D.R.P. No. 1842 vom 12. Jan. 1878.

Digitized by Google

handelt, und wo man das Concentriren der Laugen ohne besondere Kosten vornehmen kann. Bei der grossen Billigkeit des Glaubersalzes wird man in der Mehrzahl der Fälle am rationellsten verfahren, wenn man die glaubersalzhaltigen Laugen, wo es angeht, weglaufen lässt, weil man keinen erheblichen Nutzen bei ihrer Verarbeitung erzielen kann. Ist man durch besondere Verhältnisse zur Verarbeitung der Abfalllaugen von der Carbolsäurefällung gezwungen, so ist es jedenfalls zu empfehlen, auf eisenfreies Glaubersalz zu arbeiten oder eine andere Fällungsweise zu wählen, bei der die Verarbeitung der Mutterlaugen lohnender ist. Näheres über die Fabrikation von eisenfreiem Glaubersalz ist zu ersehen aus Lunge's klassischem Werk: „Handbuch der Soda-Industrie etc.". Braunschweig 1879.

An manchen Orten benützt man statt der Schwefelsäure Salzsäure, ursprünglich wohl nur wegen der grösseren Billigkeit der letzteren. Seit indessen die Schwefelsäure dermassen im Preis gesunken ist, dass eine Preisdifferenz zu Gunsten der Salzsäure nicht mehr existirt, ist dieser Grund hinfällig geworden. Gleichwohl wird die Salzsäure da und dort, und zwar mit gleich gutem Erfolge, wie die Schwefelsäure, gebraucht. Nach Watson Smith[9]) haben englische Fabrikanten es vergeblich versucht, Salzsäure statt der Schwefelsäure anzuwenden; es sollen sich dann etwas Salmiak (?) und Chloride von Amiden bilden, welche bei der nachfolgenden Destillation sich zersetzen und auf das Eisen der Destillationsblase einwirken. Durch übergehendes Eisenchlorid soll die Farbe der destillirenden Carbolsäure ganz dunkel und schmutzig werden; schwefelsaures Ammoniak hingegen soll diese Wirkung nicht besitzen. Hierzu ist zu bemerken, dass Chloride nur dann in die rohe Carbolsäure übergehen können, wenn die Phenolnatronlauge entweder garnicht, oder nur unvollkommen abgeblasen worden ist. Es wird aber dann in beiden Fällen kaum gelingen, ein tadelloses Produkt zu erzielen, sodass der Misserfolg der englischen Fabrikanten nicht auf Kosten der Salzsäure zu setzen ist, sondern lediglich der unrichtigen Manipulation zugeschrieben werden muss. Nach Lunge arbeiten Fabrikanten in Deutschland, welche selbst die schönste krystallisirte Carbolsäure machen, mit Salzsäure, und auch

[9]) Lunge, Ind. der Steinkohlentheerdestillation, S. 205.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Digitized by Google

mir ist es nicht gelungen, Momente ausfindig zu machen, die zum Nachtheil derselben sprechen.

Verhältnissmässig selten, obgleich schon seit langer Zeit, wird die Zerlegung der Phenolnatronlösung mit Kohlensäure ausgeführt. Es scheint J. Brönner[10]) in Frankfurt am Main gewesen zu sein, der zuerst die Zersetzbarkeit der Phenolnatronlösung durch gasförmige Kohlensäure beobachtet und im Grossen ausgeführt hat. Aber erst in neuester Zeit hat Lunge[11]) durch das Experiment nachgewiesen, dass dieselbe durch gasförmige Kohlensäure ebenso vollständig zersetzt wird, wie durch starke Mineralsäuren. Ein diesbezügliches Patent hat Clift[12]) genommen, da die Sache indessen nicht neu ist, hat das Patent als solches keinen Werth. Mills[13]) berichtet, dass die Zerlegung der Phenolnatronlauge mit Kohlensäure in Schottland schon seit einigen Jahren ausgeführt wird. Anknüpfend hieran macht Lunge[14]) folgende sehr beachtenswerthe Bemerkungen und Vorschläge:

Wenn es möglich ist, die Zersetzung ohne zu grossen Kohlensäureverlust vollständig zu machen, so ist der Vortheil ein sehr bedeutender gegenüber der Anwendung von starken Säuren. Erstens verliert man nicht, wie bei Anwendung starker Säuren, die Soda, sondern gewinnt sie ja als kohlensaures Natron wieder, und könnte dieses nach dem Caustisiren stets von Neuem benutzen. Zweitens würde man nicht, wie bisher, ziemlich viel Phenol mit den Laugen von Glaubersalz oder Kochsalz verlieren, welches darin entweder aufgelöst oder in feinsten Tröpfchen suspendirt ist; denn da die Laugen ja wieder caustisch gemacht und von Neuem gebraucht werden, so wird auch das Phenol in denselben wieder gewonnen werden. Drittens würde man von vornherein alles Auswaschen des Phenols ersparen und würde in diesem doch keine Mineralsäuren haben, welche vermuthlich es gerade sind, die auch schon in Spuren zur Bildung von Rosolsäure Veranlassung geben und dadurch die Röthung des Phenols veranlassen. Freilich setzt

---

[10]) Vergl. hierüber Lunge, Die Ind. der Steinkohlentheerdestillation etc. S. 205.

[11]) Chem.-Zeitung 1883 S. 29.

[12]) Engl. P. No. 967 vom 5. März 1880. Chem.-Ztg. 1881 S. 93.

[13]) Destruktive Destillation S. 17.

[14]) Die Ind. der Steinkohlentheerdestillation etc. S. 205 u. 206.

Digitized by Google

dies voraus, dass die Kohlensäure selbst völlig frei von stärkeren Säuren sei, was die in gewöhnlicher Weise dargestellte wohl selten ist; selbst die durch Verbrennung von Koks oder im Kalkofen erzeugte enthält stets schweflige Säure. Lunge's Vorschlag geht daher dahin, solche Kohlensäure gründlich mit Wasser zu waschen, oder die Kohlensäure lieber durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf Kalkstein in Eisencylindern darzustellen. Um nicht zuviel davon zu gebrauchen, sollte man sie nicht nur durch einen Siebboden etc. möglichst in der Flüssigkeit vertheilen, sondern sollte auch mehrere Zersetzungsgefässe anwenden, in denen sie methodisch ausgenützt wird, so dass das frische Gas, welches bei Kalkofenkohlensäure etwa 25 bis 30 Volumprocente CO_2 enthält, stets mit schon grossentheils zersetzter und das fast erschöpfte Gas mit frischer Lauge in Berührung kommt, nach dem Prinzip der Sodalaugerei. Fig. 14 zeigt eine derartige Anlage, wie sie unter Zuhülfenahme Körting'scher Luftdruckapparate ausgeführt werden.

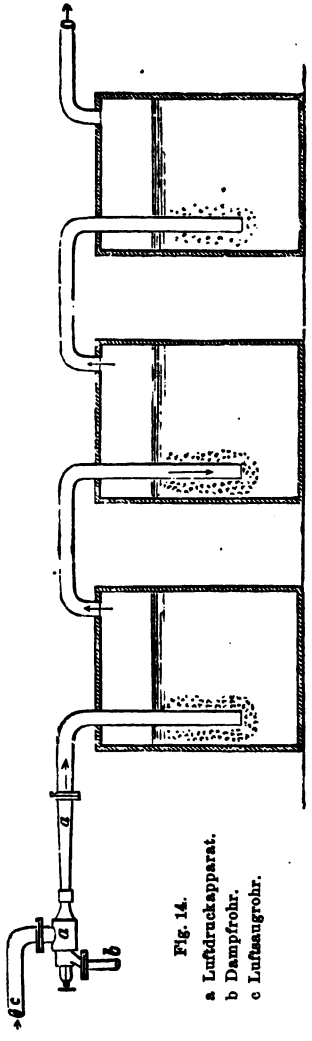


Fig. 14.
a Luftdruckapparat.
b Dampfrohr.
c Luftsaugrohr.

Es ist in dieser Weise z. B. technisch gelungen, Lösungen von Schwefelnatrium[15]) durch Kohlensäure ohne Ueberschuss der letzteren völlig zu zersetzen. Uebrigens hätte man vor diesen und vielen ähnlichen Fällen den grossen Vortheil voraus, dass man nicht besonders erzeugte, möglichst sauerstofffreie Kohlensäure zu verwenden braucht, sondern beliebige Rauchgase benützen kann, wenn dieselben nur gut gewaschen sind; Sauerstoff wird hier nicht nur nicht schädlich, sondern durch Oxydation etwa noch vorhandener Brandharze

[15]) Lunge, Handbuch der Sodaindustrie Bd. II S. 309.

Digitized by Google

nur nützlich wirken. Zur Reinigung der Rauchgase zu diesem Zwecke kann man sich der gebräuchlichen Waschapparate bedienen.

Der Kohlensäurewaschapparat von H. Karlik[16]) (Fig. 15) ist aus Eisenblech hergestellt und 5 m hoch. Das Gas tritt durch Rohr A ein und entweicht durch Rohr B, unter welchem ein Wasserfang c befestigt ist. Das bei a eintretende Wasser breitet sich auf dem oberen Ringe e aus, fliesst über den Teller d, um schliesslich bei b abzufliessen, nachdem es 12 mal die aufsteigende Gasschicht durchbrochen hat.

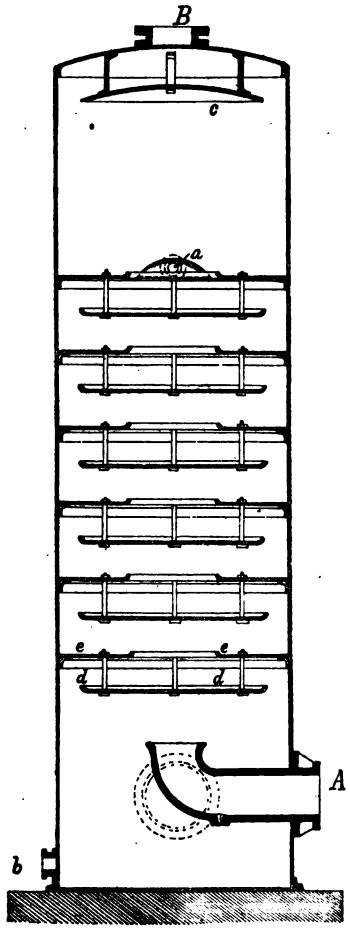


Fig. 15.

J. Hardman[17]) lässt die Phenolnatronlösung langsam durch einen Thurm fliessen, der mit Steinen, Koks oder dergl. ausgesetzt ist. Hier trifft die Lösung einen aufsteigenden Strom Kohlensäure; am Fusse des Thurmes fliesst das Gemisch von Carbolsäure und Sodalösung in einen Scheideapparat. Als Kohlensäurequelle werden Rauchgase benützt, welche zur Gewinnung von kohlensaurem Ammoniak gedient haben, und die dann gekühlt und zur Entfernung von Schwefelwasserstoff über Eisenoxyd geleitet worden sind. Die Sodalösung, welche 2 bis 3 Proc. Phenole enthält, wird wieder kaustisch gemacht, wodurch das darin gelöste Phenol in den Process zurückgeführt wird. Wie man sieht, ist an dem ganzen Verfahren durchaus nichts Neues; den gleichen Vorschlag hat schon früher

[16]) Z. f. Zuck. XI, S. 147.

[17]) Engl. P. No. 7079 vom 10. Juni 1885. Chem. Ind. 1885 S. 279.

Digitized by Google

Lunge[18]) gemacht, und ob dessen Apparat nicht vortheilhafter ist, als der hier empfohlene Thurm, wäre doch noch Sache des Versuchs.

Die Fällung des Phenols mit Kohlensäure habe ich späterhin in der früher von mir geleiteten Fabrik zweckmässig in folgender Weise ausgeführt. Bekanntlich liefern die Ammoniaksodafabriken zu billigem Preis ein unreines Bicarbonat, welches als billige Kohlensäurequelle vorzüglich zu diesem Zwecke zu verwenden ist. Ich habe nun in die, in einem Kessel mit horizontalem Rührwerk befindliche, ausgedämpfte und dabei etwas concentrirte heisse Phenolnatronlösung unter gutem Umrühren so lange pulverisirtes rohes Bicarbonat eingetragen, bis sämmtliches Phenol gefällt war. Die concentrirte Sodalösung wurde vom abgeschiedenen Phenol getrennt, durch Eindampfen weiter concentrirt und zum Krystallisiren stehen gelassen; die Krystalle wurden, da sie im Krystallwasser etwas Phenole enthielten und gelblich gefärbt waren, calcinirt und eventuell nochmals umkrystallisirt, die Mutterlaugen dagegen ausschliesslich caustisirt und wieder zur Extraktion von Carbolsäure verwendet. Man erhält auf diese Weise eine äusserst reine Krystallsoda, für die sich lohnender Absatz findet und ein Rohphenol, welches bei der Destillation eine absolut tadellos riechende Carbolsäure liefert.

Ob das Verfahren an andern Orten mit Vortheil durchzuführen sein wird, ist natürlich ein reines Rechenexempel, wie es überhaupt stets von localen Verhältnissen abhängig sein wird, welchem von den angeführten Verfahren man den Vorzug geben will. Diejenigen mit Wiedergewinnung der Soda in der einen oder andern Form beanspruchen ausgedehntere Räumlichkeiten und grössere Apparatur, und ob die daraus erwachsenden Kosten in einem annehmbaren Verhältniss stehen zu dem erzielten Vortheil, wird in allen Fällen eine Sache der Rechnung sein. Wesentlich einfacher gestaltet sich die Arbeit allerdings, wenn man davon absieht, die abfallenden natronhaltigen Laugen zu verwerthen, und es kann schon sein, dass es in einzelnen Fällen das Vortheilhafteste ist, dieselben einfach weglaufen zu lassen.

Endlich mag noch erwähnt werden, dass auch die Anwendung von Schwefelwasserstoff zur Fällung der Carbolsäure schon empfohlen worden ist. Jane, Elland und Steuart reichten ein Engl. Patent No. 2469, 1883 auf dieses Verfahren ein, scheinen sich aber von der

[18]) Steinkohlentheer 1882 S. 206.

Digitized by Google

Werthlosigkeit ihrer Erfindung überzeugt zu haben, indem sie das selbe wieder fallen liessen.

Auf welche Weise man auch gearbeitet hat, so gelangt nach der Zersetzung die gesammte Flüssigkeit in die Dekantirgefässe. Bisweilen geschieht die Trennung der Carbolsäure von den Salzlaugen auch in den Zersetzungsgefässen selbst; da man diese aber wohl in den meisten Fällen nicht so lange Zeit entbehren kann, als die vollständige Scheidung von Carbolsäure und Lauge erfordert, so lässt man das Absitzen in besonderen Gefässen erfolgen und kann daher diesem Process mehr Zeit und Ruhe gönnen. Dieser Umstand bietet nicht zu unterschätzende Vortheile, welche nicht allein in der vollständigeren Abscheidung der Carbolsäure aus den Laugen bestehen, sondern die auch von direktem Einfluss auf die Qualität der krystallisirten Waare sind. Man wird also in jedem Falle gut thun, die Trennung von Carbolsäure und Lauge nicht zu sehr zu beschleunigen, und soll das Abziehen der letzteren jedenfalls nicht vor 24stündiger Ruhe bewerkstelligen.

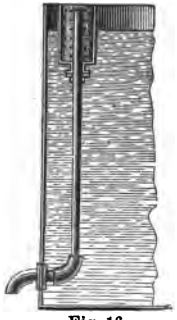


Fig. 16.

In den meisten Fällen wird die rohe Carbolsäure nun in diesem Zustand direkt zur Rektifikation gebracht; manche Fabrikanten lassen indessen noch eine Waschung mit reinem Wasser folgen, um dieselbe noch möglichst von anhängender Salzlauge und Säure zu befreien. Da dieser Zweck indessen doch nur unvollkommen erreicht wird, so ist es besser, diese Waschung zu unterlassen; führt man sie doch aus, so ist es nöthig, die Waschwässer aufzubewahren und gelegentlich zum Auflösen von caustischem Natron oder besser zum Verdünnen der Lauge zu verwenden, da die Carbolsäure in Wasser löslich ist und man desshalb Verluste nicht vermeiden könnte. Man benützt zum Waschen dieselben Apparate, wie zum Extrahiren; natürlich sammelt sich das Waschwasser über der Carbolsäure, weil die letztere zwar specifisch leichter als die Salzbrühe, aber schwerer als Wasser ist. Zum Abziehen des Wassers empfiehlt Lunge ein Umlegerohr, das im Waschgefäss angebracht ist und sich allmählich umlegen lässt. Die Anordnung desselben zeigt Fig. 16. Der Apparat bietet viele Bequemlichkeiten vor einem gewöhnlichen Heber, doch dürfte eine vollständige Trennung des Wassers von der Carbolsäure damit nicht zu erreichen sein; es wird

Digitized by Google

vielmehr stets eine Schicht Wasser oben schwimmen bleiben, wenn man nicht einen Theil der Carbolsäure mit abzieht. Die Trennung wird unzweifelhaft vollständiger gelingen, wenn man dem Waschgefäss einen conischen Boden giebt, an dessen tiefster Stelle der Hahn angebracht ist, vermittelst welchem man die Carbolsäure von dem darüber stehenden Wasser abzieht. Eine derartige Einrichtung besitzen die meisten für die Trennung der Carbollauge vom Oel im Gebrauch befindlichen Klärcylinder, und man kann sich daher zweckmässig dieser Apparate bedienen.

4. Die rohe Carbolsäure.

Die rohe Carbolsäure, wie sie beim Fällen aus der auf beschriebene Weise gereinigten Carbolnatronlauge resultirt, bildet eine dunkle Flüssigkeit von 1,05—1,06 specifischem Gewicht und eigenthümlichem, nicht unangenehmem, kreosotartigem Geruch. Sie enthält stets grössere oder geringere Mengen Wassers, welches ihr zum Theil noch von der Reinigung her anhaftet, zum Theil aber auch als sogenanntes Hydratwasser gebunden ist. In Bezug auf dies letztere theilt Watson Smith[1]) mit, dass eine bessere, wenig kresolhaltige, rohe Carbolsäure beim Destilliren mehr Wasser abgiebt, als eine schlechtere, und dass diese Thatsache auf den Umstand zurückzuführen ist, dass Kresol weniger Hydratwasser zu binden vermag als Phenol. Bei guter Carbolsäure sollen nach demselben bis zu 16 Proc. Wasser vorkommen, was aber jedenfalls zum Theil auf mechanische Feuchtigkeit zurückzuführen ist, da der Wassergehalt des reinen Phenolhydrats $C_6H_5.OH + H_2O$ nur 16,07 Proc. beträgt.

Dieser Wassergehalt verursacht indessen bei der späteren Verarbeitung keine Schwierigkeiten, da das Phenolhydrat schon unter 100° in Wasser und Phenol zerfällt, welch' ersteres also bei der Destillation weit früher als die Carbolsäure übergeht und davon getrennt werden kann. Lunge[2]) giebt folgende Analysen von Rohcarbolsäure an, welche nach dem Verfahren von Lowe ausgeführt worden sind. Der Theer, woraus die Carbolsäure abgeschieden worden war, stammte aus Blackburn und Manchester und war aus Wigan Cannelkohle gewonnen worden.

[1]) Lunge, Ind. der Steinkohlentheerdestillation etc. S. 208.
[2]) loc. cit.

Digitized by Google

	Blackburn	Manchester	Manchester
Wasser, Volumprocent	12	13	15
Erstes (wegzuwerfendes) Oel bis 185° siedend	11	11	10
Carbolsäure bis 190°	48	45	45
„ unter 195 bis 196° übergehend	13,5	17,5	16,75
Erstarrungspunkt dieser 61½ resp. 62½ Procent	15°	18°	16¾°

Süddeutscher Steinkohlentheer lieferte aus rektificirtem Leichtöl eine Rohcarbolsäure, die mir durchschnittlich folgendes Ergebniss bei der Destillation zeigte:

Wasser	15	Proc.
Carbolsäure bis 195° überg.	60	„
Carbolsäure bis 210° überg.	18	„
Verlust	7	„

Was die näheren Bestandtheile der rohen Carbolsäure anbelangt, so sind dies der Hauptsache nach Kresole. K. E. Schulze[3]) schätzt die Zusammensetzung des Kresolgemischs folgendermaassen:

m-Kresol ca.	40	Proc.
o-Kresol „	35	„
p-Kresol „	25	„

Das Verhältniss derselben zur Carbolsäure ist natürlich ein sehr schwankendes, je nach der Natur des Theeres, welcher zur Verarbeitung gekommen ist, oder der Zusammensetzung des Oeles, welches man zur Gewinnung der Carbolsäure benützt hat. Von höheren Homologen der Carbolsäure wurde von Hugo Müller[4]) noch das Xylenol isolirt, allerdings nicht im Zustande der Reinheit. K. E. Schulze[5]) ist es gelungen, das 1., 2., 4. Xylenol, sowie auch das 1., 3., 5. Xylenol rein abzuscheiden, und zwar macht die Menge des ersteren den Hauptbestandtheil der Xylenole aus. Andere Phenole, wie Mesitylol, Pseudocumenol, Thymol, Carvacrol sind

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. XX S. 410.
[4]) Zeitschr. f. Chemie 1865 N. F. I, S. 271.
[5]) loc. cit.

Digitized by Google

noch nicht mit Bestimmtheit unter den Begleitern der Carbolsäure aufgefunden worden.

Hingegen ist es bis jetzt noch nicht gelungen, zweiwerthige Phenole, welche bekanntlich im Kreosot aus Buchenholz eine grosse Rolle spielen, darin nachzuweisen. Dass auch Naphtole und Phenole der Anthracen- und Phenanthrenreihe in der Rohcarbolsäure vorkommen, unterliegt keinem Zweifel mehr, seit es K. E. Schulze[6]) gelungen ist, in den hochsiedenden Oelen des Steinkohlentheers α- und β-Naphtol nachzuweisen, und seit E. Nölting[7]) gezeigt hat, dass beim Destilliren der aus Anthracenölen gewonnenen, kohlenwasserstofffreien Phenole über Zinkstaub Anthracen und Phenanthren gebildet werden. Bezüglich der Kresole ist noch zu erwähnen, dass alle drei möglichen Isomeren im Theeröl nachgewiesen worden sind; nach Ihle[8]) besteht das Steinkohlentheerkresol aber hauptsächlich aus der Ortho- und Paraverbindung, während das Metakresol in sehr untergeordneter Menge auftritt. Zu der gleichen Ansicht gelangten auch Tiemann und Schotten[9]) bei der Untersuchung des Steinkohlentheerkresols.

Eine weitere Klasse von Verbindungen in der rohen Carbolsäure fand Smerzlikar bei der Destillation derselben in den zuletzt übergehenden Antheilen. Dieselben bilden eine butterartige Substanz und sind von H. Schwarz[10]) näher untersucht worden. Es gelang diesem Forscher, drei verschiedene isomere Substanzen daraus abzuscheiden, die er unter den Namen α-, β- und γ-Pyrokresol beschrieben hat. Nach Smerzlikar bilden sich diese Substanzen, wenn das Destillat, d. h. die Dämpfe derselben glühende Blasenflächen passiren. Ihr indifferentes Verhalten gegen Alkalien macht es wahrscheinlich, dass sie eine Hydroxylgruppe nicht enthalten. Obgleich die Constitution derselben mit Sicherheit noch nicht erkannt ist, ist der Name Pyrokresol vorläufig beibehalten worden.

---

[6]) Ann. Chem. Pharm. CCXXVII S. 143. Chem. Ind. 1885 S. 112. Wagner's Jahresber. 1885 S. 470.

[7]) Chem. Ind. 1884 S. 205. Bull. soc. chim. XLI S. 500.

[8]) Journ. f. pr. Chem. 1876 N. F. XIV S. 442.

[9]) Ber. d. d. chem. Ges. XI S. 783.

[10]) Monatsh. für Chemie 1882 S. 726. Ber. d. d. chem. Ges. XV S. 2201 u. XVI S. 2141. Chemiker-Ztg. 1882 S. 1361.

Digitized by Google

Es sind aber nicht allein Phenole, welche dem Theeröl durch Natron entzogen und aus dieser Lösung mit Säuren wieder ausgefällt werden, sondern auch Carbonsäuren der aromatischen Reihe; so ist es K. E. Schulze[11]) gelungen, aus den Rückständen von der Destillation roher Carbolsäure Benzoësäure abzuscheiden, und vermuthlich werden sich daher in der rohen Carbolsäure auch die Homologen derselben vorfinden.

Ausser diesen Substanzen kommen indessen noch eine Anzahl anderer Körper in der rohen Carbolsäure vor, deren Eigenschaften man nicht kennt, die sich aber bisweilen auf unliebsame Art bei der Verarbeitung geltend machen. So habe ich[12]) vor einigen Jahren gezeigt, dass beim Destilliren einer vollkommen kohlenwasserstofffreien, sogenannten Cresylsäure, d. i. dem Theil der rohen Carbolsäure, welcher etwa zwischen 200 bis 220° übergeht, unter lebhafter Zersetzung ein in Alkalien unlösliches, festes Destillat bildete, welches sich bei der näheren Untersuchung als ein Gemisch hochmolekularer Kohlenwasserstoffe erwies, dessen Hauptbestandtheil Anthracen war. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Kohlenwasserstoffe Zersetzungsprodukte von complicirt constituirten Substanzen sind, deren Anwesenheit im Theer man bislang noch nicht beobachtet hat. Welcher Natur diese Substanzen sein mögen, darüber fehlt uns jeder Anhaltspunkt. Jedenfalls sind es Carboxyl- oder Hydroxylverbindungen von Kohlenwasserstoffen, was schon daraus hervorgeht, dass dieselben in caustischen Alkalien löslich sind.

Aehnliche Substanzen hat auch K. E. Schulze[13]) in der Rohcarbolsäure aus hochsiedenden Theerölen beobachtet, aber nicht isoliren können. Beim Destilliren dieses Produktes trat unter Zersetzung Wasserabspaltung ein und es bildeten sich Kohlenwasserstoffe. Da ausser Wasserabspaltung kein Entweichen von Gasen während der Destillation wahrnehmbar war, so nimmt Schulze an, dass entweder Molecularanlagerungen zwischen Phenolen und Kohlenwasserstoffen möglich sind, oder hydrirte Phenole sich in den Rohphenolen vorfinden, die bei den erreichten Temperaturen redu-

---

[11]) Ber. d. d. chem. Ges. XVIII S. 615. Chem. Ind. 1885 S. 112. Wagner's Jahresber. 1885 S. 470.

[12]) Ber. d. d. chem. Ges. XVIII S. 563. Wagner's Jahresber. 1885 S. 469. Chem. Ind. 1885 S. 146.

[13]) loc. cit.

Digitized by Google

cirend auf andere Phenole einwirken. Schliesslich sind noch geringe Mengen gefärbter Substanzen zu erwähnen, Rosolsäure und ähnliche Körper, welche der rohen Carbolsäure ihre Farbe geben.

Es ist die nächste Aufgabe der Fabrikation, das Phenol von allen diesen Verunreinigungen zu trennen. Verhältnissmässig am leichtesten gelingt dies mit dem Wasser, welches bei der Destillation fast vollständig bei 100° übergeht, worauf der Siedepunkt rasch steigt, so dass bei 180° nur wasserfreies Phenol läuft. Nach Hugo Müller entfernt man das Wasser auf die Weise, dass man über die, beinahe zum Sieden erhitzte, Carbolsäure einen Strom trockner Luft leitet. Bikerdike[14]) hat vorgeschlagen, die Carbolsäure über 1 bis 2 Proc. entwässertem Kupfervitriol zu destilliren, und denselben aus dem Rückstand wieder zu regeneriren. Auch durch Digeriren (nicht Destilliren) der Carbolsäure über Chlorcalcium kann man dieselbe vom Wasser trennen. Watson Smith[15]) giebt an, dass man in Lancashire der zweiten Fraktion der rohen Carbolsäure, welche bei guter Waare krystallisiren sollte, 4 Gew.-Proc. Schwefelsäure vor dem Destilliren gründlich zumischt. Ob sich durch diesen Zusatz der beabsichtigte Zweck erreichen lässt, erscheint zweifelhaft, da es sich doch nur noch um Spuren Wassers handeln kann. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dass die Schwefelsäure sulfirend auf das Phenol einwirkt, was allerdings nicht gerade als ein Vortheil bezeichnet werden kann.

Nach unserer Erfahrung ist es gänzlich überflüssig, das Wasser besonders zu entfernen; dies gelingt ganz von selbst und vollkommen während der mehrfachen Destillationen, welche die Carbolsäure erleidet, bis sie als fertige, krystallisirte Waare vorliegt. Schwieriger gelingt die Trennung der Carbolsäure von ihren Homologen und verwandten Körpern. Einen Weg, auf welchem dies theilweise möglich ist, hat Hugo Müller in der fraktionirten Sättigung und Fällung angegeben, und wir haben dies Verfahren bereits früher besprochen. Eine auf dem Wege der fraktionirten Krystallisation der Barytsalze der Phenole beruhende, vollkommenere Methode zur Scheidung der Carbolsäure von den Kresolen, sowie zur Trennung

---

[14]) Chem. News. XVI S. 188. Zeitschr. f. Chem. 1867 S. 736. Journ. f. prakt. Chem. CIV S. 56. Chem. Centralbl. 1868 S. 720. Jahresber. d. Chem. 1867 S. 611.

[15]) Lunge, Ind. der Steinkohlentheerdestillation etc. S. 214.

Digitized by Google

der letzteren von einander hat sich Paul Riehm[16]) patentiren lassen.

Das von ihm erfundene Verfahren zur Abscheidung und Reindarstellung des Phenols, sowie der drei isomeren Kresole aus Kreosot beruht auf der Darstellung der Barytsalze dieser Phenolkörper, Umkrystallisiren der Salze und Abscheidung der Phenolkörper aus diesen Salzen durch Salzsäure. Das Verfahren kann Anwendung finden auf die Kreosote des Braunkohlen-, Steinkohlen- und Holztheers, sowie, wenn auch weniger zweckmässig, auf die Theere direkt.

Das von Riehm vorzugsweise beobachtete Arbeitsverfahren ist wie folgt. Die möglichst schon durch Destillation gereinigten Phenolkörper werden heiss mit so viel Barythydrat und Wasser zusammengebracht, als zur Neutralisation der Phenole nöthig ist, d. h. bis das Gemisch nicht mehr nach Phenolkörpern riecht. Hierbei gehen die Phenolkörper in Form von Barytsalzen in Lösung, während sich alle fremden Beimengungen des Phenolgemisches absetzen. Oele können durch Auskochen entfernt werden, oder auch, wenn sie in grösserer Menge vorhanden, abgezogen werden.

Das Barytsalz des Phenols löst sich in 40 Proc. seines Gewichts an Wasser von 100° C., das Salz des Orthokresols erfordert zur Lösung 150 Proc., das des Parakresols 325 Proc. Wasser von 100° C. Das in siedendem Wasser sehr leicht lösliche Metakresolsalz bildet beim Eindampfen schliesslich eine schmierige Masse, die nicht krystallisirt.

Die Lösung wird eingedampft und zur Krystallisation gebracht. Hierbei krystallisiren die Barytsalze des Phenols, sowie des Ortho- und Parakresols aus, während das Barytsalz des Metakresols in Lösung bleibt. Die Krystallmasse wird abgepresst und durch Umkrystallisation aus Wasser gereinigt. Da die Barytsalze des Phenols, des Ortho- und des Parakresols, wie bereits angegeben, verschiedene Löslichkeit in Wasser besitzen, so können dieselben durch fraktionirte Lösung der Krystallmasse getrennt werden, worauf man dann die einzelnen Phenolkörper aus ihren Barytsalzen durch Salzsäure abscheidet.

Zu diesem Zwecke verfährt man wie folgt: Man setzt zu der zuvor gepulverten Krystallmasse behufs Gewinnung des Phenolsalzes halb so viel Wasser, als man dem Gewichte nach Phenolsalz in dem

[16]) D.R.P. No. 53307 vom 31. Dezember 1889.

Digitized by Google

Salzgemenge erwartet. Der Brei wird erhitzt und siedendheiss filtrirt. Das Filtrat enthält der Hauptmenge nach Phenolbaryt. Der verbleibende Rückstand wird nun mit dem $1^1/_2$ fachen Gewicht siedenden Wassers behandelt, als man Orthokresol vermuthet, und ebenfalls heiss filtrirt. Das Filtrat enthält Orthokresolbaryt. Den Rückstand nimmt man mit dem $3^1/_2$ fachen Gewicht siedenden Wassers auf und filtrirt wieder heiss. Das Filtrat liefert Parakresol.

Die Abscheidung und Trennung der Phenolkörper aus dem Kreosot kann auch erfolgen durch successive partielle Neutralisation mittelst heisser Barytlösung, und Krystallisation der heissen Salzlösung nach jedesmaligem Barytzusatz. Hierbei wird zunächst das Phenol, dann das Orthokresol und schliesslich das Parakresol in Form des Barytsalzes ausgeschieden, während das Metakresol in Lösung bleibt.

Man giebt zunächst so viel Barythydrat zu, als man Phenol vermuthet, und eine gleiche Gewichtsmenge Wasser, erhitzt zum Sieden und trennt heiss. Aus der heissen Salzlösung krystallisirt beim Erkalten Phenolbaryt aus. Die rückständigen Phenole werden nun mit so viel Barythydrat versetzt, als man Orthokresol darin vermuthet, worauf man mit der dreifachen Menge Wassers zum Sieden erhitzt und heiss trennt. Die heisse Lösung liefert beim Erkalten Orthokresolbaryt. Den Rest der Phenole versetzt man mit etwa dem gleichen Gewicht Barythydrat und mit der achtfachen Wassermenge und trennt heiss vom Rückstande. Die Lösung liefert beim Erkalten Parakresolbaryt.

Ueber das relative Verhältniss zwischen Phenol und den Kresolen einerseits sowie der Kresole unter sich geben die Arbeiten von Tiemann und Schotten[17]), sowie namentlich von K. E. Schulze[18]) beachtenswerthe Fingerzeige.

Seit man weiss, dass aus den Carbonsäuren der Kresole, den sogenannten Kresotinsäuren, dem Chrysamin ähnliche, werthvolle Farbstoffe gewonnen werden können, ist die Aufmerksamkeit der Theerdestillateure in hohem Maasse auf diese bisher vernachlässigten Phenole gelenkt worden, ein Umstand, der das Riehm'sche Verfahren zu einem äusserst werthvollen zu machen verspricht. Ob für die Reindarstellung der Carbolsäure allein die fraktionirte Destillation

[17]) Ber. d. d. chem. Ges. XI S. 783.

[18]) Ber. d. d. chem. Ges. XX S. 410.

Digitized by Google

nicht billiger zu stehen kommt, kann nur durch den Versuch im Grossen erwiesen werden.

Thatsächlich ist dies bisher das ausschliesslich befolgte Verfahren und wir wollen dasselbe im folgenden Kapitel eingehender betrachten.

5. Rektifikation der rohen Carbolsäure.

Bei genauer Einhaltung der vorstehend besprochenen Maassregeln ist die Rektifikation der rohen Carbolsäure eine verhältnissmässig einfache Sache, und es gelingt leicht, auch ohne grosse und complicirte Apparatur, eine krystallisirte Waare zu erzielen, die allen Anforderungen entspricht. Wir wollen an dieser Stelle noch einmal kurz die Hauptpunkte hervorheben, auf die es bei der Fabrikation krystallisirter Carbolsäure ankommt. Es sind dies: sorgfältige fraktionirte Destillation der Leichtöle; Extraktion mit nicht zu concentrirter Natronlauge; gewissenhaftes Abblasen oder Ausdämpfen der Carbolnatronlauge; gute Trennung der abgeschiedenen Carbolsäure von der Salzlauge und endlich eine sachgemässe Destillation der rohen Säure. Folgendes sind die Missstände, welche eintreten, wenn obigen Bedingungen nur unvollständig genügt wird.

Unterlässt man die fraktionirte Destillation der rohen Leichtöle, so bleiben in der daraus zu erhaltenden rohen Carbolsäure zu grosse Mengen von Kresolen, welche einen guten Theil des darin enthaltenen Phenols gelöst zurückhalten, und dadurch die Ausbeute an krystallisirter Carbolsäure wesentlich beeinträchtigen. Bei Anwendung von zu concentrirter Lauge gehen zu viel nicht phenolartige Körper in Lösung, welche die spätere Reinigung erschweren. Bei unvollständigem Ausdämpfen der Carbolnatronlauge resultirt ein gelbes und stinkendes Phenol, dessgleichen bei der Anwendung von zu concentrirter oder zu viel Säure bei der Fällung oder bei unvollständiger Trennung der Salzlauge von der ausgeschiedenen rohen Carbolsäure. Jeder einzelne dieser Punkte kann also die Fabrikation brauchbarer Waare in Frage stellen, und es ist desshalb nöthig, mit grösster Gewissenhaftigkeit zu verfahren.

Die jetzt folgende fraktionirte Destillation der rohen Carbolsäure hat nicht sowohl den Zweck, das Phenol von seinen nächsten Homologen, den Kresolen, zu trennen, als vielmehr den, gewisse andere Substanzen mit saurem Charakter zu entfernen, welche die

Digitized by Google

Krystallisation der Carbolsäure verhindern. Ersteres gelingt nur unvollkommen, was bei der geringen Differenz in den Kochpunkten nicht Wunder nehmen kann:

Phenol	182°
o-Kresol	185—186°
m-Kresol	195—200°
p-Kresol	198°.

Unglücklicherweise bildet gerade das o-Kresol einen Hauptbestandtheil des rohen Theerkresols, wodurch die vollkommene Trennung durch fraktionirte Destillation überhaupt unmöglich wird. Man muss sich daher mit einer möglichst vollständigen Trennung durch Destillation begnügen, und vollendet dieselbe auf dem Weg der Krystallisation.

Die erste Destillation der rohen Carbolsäure erfolgt in der Regel über freiem Feuer in grossen schmiedeeisernen Blasen, welche nicht unter 1000 Liter Flüssigkeit aufnehmen sollten. Es ist dies für eine gute Fraktionirung die erste Bedingung, und dieselbe gelingt nicht bei Anwendung kleinerer Blasen. Man kann sich zu diesem Zweck mit Vortheil der schon mehrfach erwähnten Leichtölblase bedienen. Diese erste Destillation hat lediglich den Zweck, das Rohphenol von dem es begleitenden Wasser und dem über dem Siedepunkt des Kresols siedenden Antheil zu befreien. Man macht dabei folgende Fraktionen. Bis 176° fängt man ein Gemisch von Wasser und Oel auf, welches vermittelst des Scheidetrichters getrennt wird. Das Oel wird gesammelt und, wenn eine genügende Menge davon vorhanden, einer nochmaligen Destillation unterworfen, wobei sein Siedepunkt über 180° steigt, und es auf's Neue Wasser abgiebt. Die Hauptfraktion läuft von 175 bis 205° und enthält alles Phenol, sowie den grössten Theil der im Rohöl enthaltenen Kresole. Der Rest des Blaseninhalts wird entweder direkt zum Schweröl gegeben, oder, sofern dies rationell, gesammelt und später einer erneuten Destillation unterworfen, wobei er noch etwas des unter 205° siedenden Antheils abgiebt, um dann zum Schweröl zu wandern, oder als rohe Carbolsäure in den Handel gebracht zu werden.

Das durch wiederholte Destillation des bis 175° übergehenden Vorlaufs der rohen Carbolsäure gewonnene Oel krystallisirt manchmal beim Erkalten ohne Weiteres, während dies bei der Hauptfraktion fast nie vorkommt, und wenn es doch einmal der Fall ist, so sind

Digitized by Google

es nur minimale Mengen von langen spiessigen Krystallen. Beide Fraktionen werden in der Regel vereinigt und kommen zur fraktionirten Destillation. Nach J. Marzell's[1]) interessanten Abhandlungen „über die Darstellung der zur Farbenfabrikation verwendeten Körper aus dem Steinkohlentheer" dient in England zur Ausführung derselben der von Girard und de Laire für die Trennung von Anilin und Toluidin empfohlene Apparat, doch ist hier der Rückflusskühler mit reinem Phenol gefüllt. Fig. 17 zeigt den Apparat im Durchschnitt. g ist die schmiedeeiserne oder gusseiserne Blase

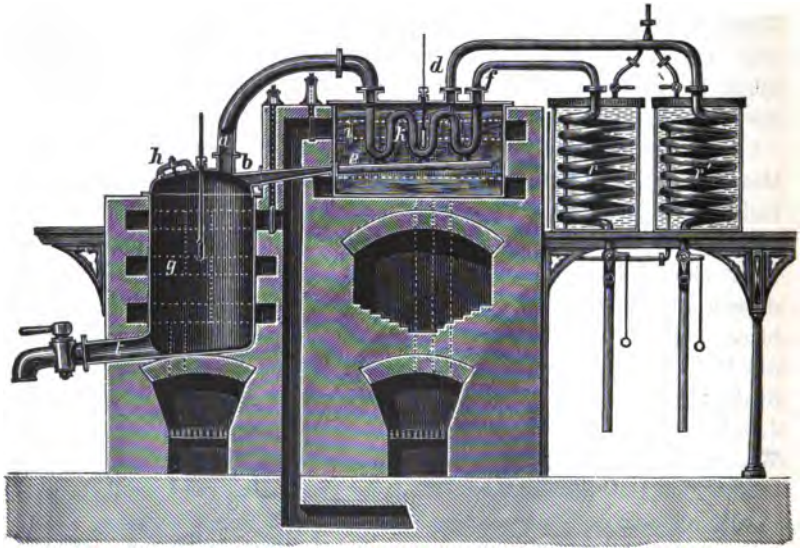


Fig. 17.

mit dem Ablassrohr t, dem Mannloch h, Thermometer und Dampfabzugsrohr a und einem Rückflussrohr b, welches die in dem Condensator k verdichtete Flüssigkeit wieder in den Kessel zurückführt. Der aus Bleiröhren hergestellte Condensator, dessen Construktion aus der Zeichnung ersichtlich ist, ist von einem Bad i aus reinem Phenol umgeben, welches durch eine besondere Feuerung geheizt werden kann. Um Verluste durch Verdampfen von Phenol zu vermeiden, ist der Kessel i oben geschlossen und mit einem Kühler r'

[1]) Chem. News. Bd. XXXVII S. 105. Industrie-Bl. 1878 S. 211. Dingl. Journ. CCXXX S. 94.

Digitized by Google

in Verbindung gebracht, in welchem sich das verdampfte Phenol condensirt. Der Condensator selbst steht mit der Kühlschlange r in Verbindung. Es ist nothwendig, beide Kühler mit Dampfröhren zu versehen, um ein Verstopfen der Kühlschlangen durch krystallisirtes Phenol zu verhindern.

Die Wirkung des Apparates ist die folgende: Zu Beginn der Arbeit heizt man gleichzeitig beide Feuerungen, die für die Blase und jene für den Condensator. Den Inhalt des letzteren lässt man eine Temperatur von 170—175° erreichen und entfernt dann das Feuer. Sobald der Inhalt der Blase in's Sieden geräth, erhitzen dessen überdestillirende Dämpfe das Phenolbad i zunächst auf den Siedepunkt des Phenols, welcher dann während der Destillation constant auf 186—187° stehen bleibt. (Dies ist der Siedepunkt der gewöhnlichen krystallisirten Carbolsäure des Handels, wir werden später sehen, dass derjenige der reinen Säure um einige Grade niedriger liegt.) Sobald der Inhalt des Condensators sich im Sieden befindet, beginnt der letztere seine Wirksamkeit.

Diese besteht darin, dass er die ihn durchstreichenden Dämpfe trennt, und zwar in der Weise, dass er alle jene Dämpfe, deren Siedepunkt über dem des Phenols liegt, condensirt und nur die Dämpfe von reinem Phenol in den Kühler r übergehen lässt. Das Condensat der höher siedenden Antheile, welches im Wesentlichen aus Kresolen besteht, läuft in das Sammelrohr e und von da durch b zurück in die Blase g. Sobald aus Kühler r eine Destillation nicht mehr erfolgt, ist die Trennung beendet.

Der erschöpfte Blaseninhalt wird wohl in der Regel abgelassen und in einem Kessel ohne Dephlegmator nochmals destillirt, um ihn möglichst von hochsiedenden Phenolen zu trennen und von heller Farbe zu erhalten. Sollen indessen die Kresole rein erhalten werden, so muss der Mantel des Rückflusskühlers mit entsprechend höher siedenden Oelen gefüllt werden.

Den besprochenen Apparat verbessert Lunge[2]) dadurch, dass er vorschlägt, das Verbindungsrohr b nach unten umzubiegen, um einen hydraulischen Verschluss zu bekommen, so dass die Dämpfe nicht sofort nach den hinteren Theilen von k kommen können. Nach unserem Dafürhalten wäre es auch eine wesentliche Verbesserung des Apparats, wenn man den Kühler r' des Condensators so

[2]) Ind. der Steinkohlentheerdest. S. 212.

Digitized by Google

viel höher anbringen würde, dass er als Rückflusskühler wirken könnte; es wäre dadurch vermieden, dass man das in ihm condensirte Phenol immer wieder in den Condensator zurückgeben muss.

Nach Mittheilungen, die mir aus durchaus zuverlässiger Quelle gemacht worden sind, erreicht eine grosse ausländische Theerdestillation die Trennung des Phenols von seinen Homologen in vollkommener Weise dadurch, dass sie eine Reihe von 4 Blasen neben einander montirt und gleichzeitig mit Rohphenol füllt. Die Dämpfe der vorhergehenden Blase werden durch Rohrleitungen auf den Boden der folgenden geführt und übernehmen so die Heizung von deren Inhalt. Aus dem Helm des letzten Kessels soll ein Destillat resultiren, welches sofort erstarrt und direkt in den Handel gebracht werden kann. Zu Beginn der Arbeit werden alle Kessel zu gleicher Zeit angefeuert; bei den letzten 3 Kesseln wird das Feuer entfernt, wenn deren Inhalt auf 80° erhitzt ist. Die Wirkung des Apparates ist leicht verständlich, aber seine Anlage erscheint zu complicirt, und namentlich dürfte es schwer halten, denselben immer so dicht zu bekommen, dass aus den vielen Verbindungsstellen und Mannlöchern kein Destillat entweicht.

Manche Fabriken arbeiten auch mit gewöhnlichen Blasen ohne Dephlegmation der Dämpfe. Zur zweiten Destillation gelangt in diesem Falle nur der Theil der rohen Carbolsäure, der zwischen 180—195° übergegangen ist, und man macht dann in der Regel folgende Fraktionen.

I. 175—185°. In dieser Fraktion sammelt sich das in der Carbolsäure noch enthaltene Wasser an und sie krystallisirt in der Regel nicht. Man sammelt dieselbe und unterwirft sie von Neuem der Destillation, wobei sie dann bis auf einen geringen Rückstand zum Krystallisiren gebracht werden kann.

II. Fraktion 185—195°. Diese besteht im Wesentlichen aus Phenol; sie wird auf 8—10° abgekühlt und das Phenol krystallisirt dann aus. Die Mutterlauge der Krystalle, bestehend aus einer Lösung von Phenol in Kresol, wird durch Hähne am Boden der Krystallisationsgefässe abgezogen und unterliegt einer erneuten Destillation.

III. Fraktion 195—205°. Diese besteht schon im Wesentlichen aus Kresolen, enthält aber immerhin noch eine nicht unbeträchtliche Menge krystallisirbarer Säure. Häufig vereinigt man dieselbe mit den Mutterlaugen von Fraktion II, verarbeitet sie indessen auch zuweilen für sich allein. Im Verlauf der Fabrikation vereinigt man

Digitized by Google

alle Fraktionen von demselben Siedepunkt und drängt dadurch die Carbolsäure in immer engere Grenzen der Siedetemperatur, so dass man schliesslich nur zwei Fraktionen hat, eine vom Siedepunkt 184—189° und eine solche von 198—205°. Erstere besteht aus reiner Carbolsäure mit geringen Verunreinigungen von Kresol, letztere aus einem Gemisch von Ortho- und Para-Kresol.

Für die Destillation ohne gleichzeitige Condensation der schwerer siedenden Körper wendet man am besten als Wärmequelle überhitzten Dampf an, weil man damit eine viel gleichmässigere Erhitzung der Flüssigkeit und somit eine vollkommenere Separation erzielt. Eine für diesen Zweck sehr geeignete und gern benutzte Construktion ist von Richard Lehmann in Dresden patentirt worden. Die Ueberhitzer werden entweder für sich aufgestellt oder baulich

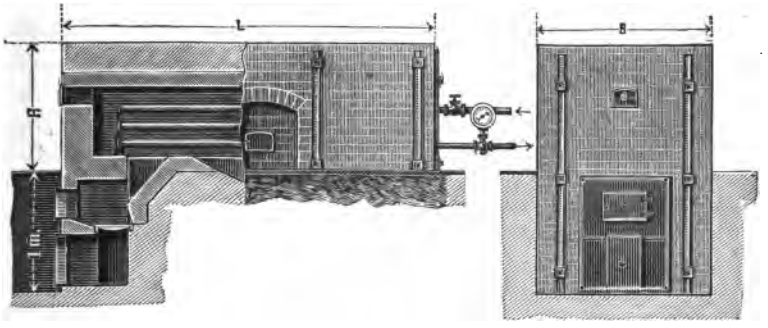


Fig. 18.

mit den Apparaten vereinigt, in welchen der überhitzte Dampf verwendet wird. Für freistehende Ueberhitzer ist der allgemeine Typus der Einmauerung der in Fig. 18 dargestellte, doch sind auch je nach den besonderen Verhältnissen verschiedene Arten der Ausführung möglich. Fig. 19 stellt eine complete, für den vorliegenden Zweck sehr geeignete Destillationseinrichtung dar; mit diesen Apparaten lassen sich beliebige Temperaturen bis 400° erzielen, indem man dieselben je nach Bedarf in verschiedenen Grössen und unter Berücksichtigung der Grundsätze der Wärmetheorie construiren kann.

Watson Smith[3]) giebt die folgenden Mittheilungen über die Fabrikation von krystallisirter Carbolsäure, wie dieselbe in Lancashire betrieben werden soll.

[3]) Lunge, Ind. der Steinkohlentheerdest. etc. S. 214.

Digitized by Google

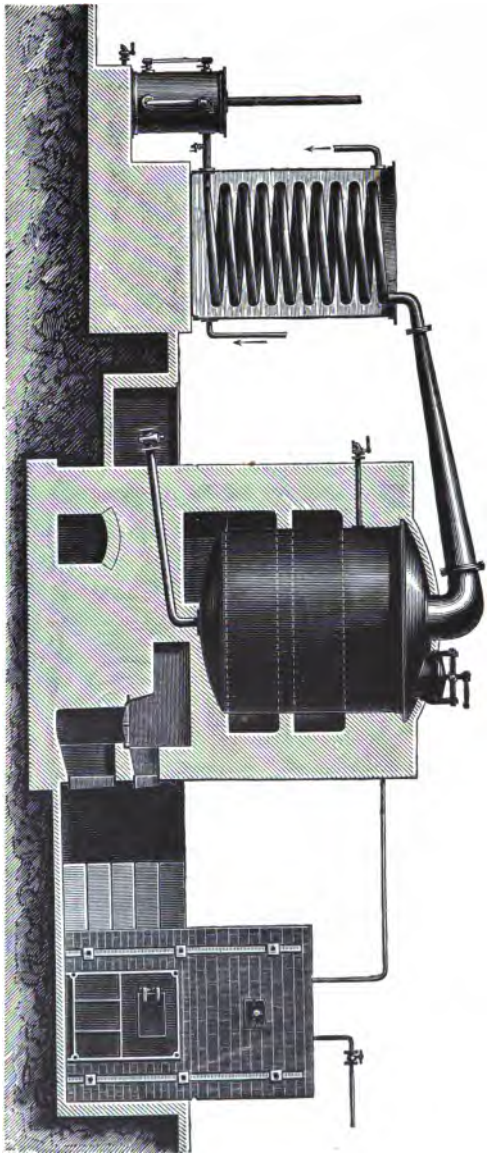


Fig. 13.

Digitized by Google

Die rohe Carbolsäure aus den Theerdestillationen wird in niedrigen cylindrischen, schmiedeeisernen Blasen von 0,825 m Durchmesser und 0,675 m Höhe, mit einem 0,150 m weiten Helm und Thermometer, destillirt. Die Kühlschlange muss von Zink sein; Blei, Kupfer und Zinn haben sich nicht bewährt. Man macht drei verschiedene Fraktionen: 1. Wasser mit etwas Oel, 2. krystallisirbare Oele, 3. nicht krystallisirbare Oele, kresol- und naphtalinhaltig. Die zweite Fraktion sollte bei gutem Oel krystallisiren. Man vermischt sie gründlich mit 2 (bei schlechterem Oele bis mit 4) Gewichtsprocenten stärkster Schwefelsäure. Man sollte nie mehr als nöthig Schwefelsäure anwenden, keineswegs über 4 Gewichtsproc., und nur einmal damit behandeln, sonst krystallisirt das Oel später nicht. Hierbei wird das Rohphenol dunkler und merklich warm. Die Mischung wird ohne Aufenthalt (dies ist sehr zu beachten!) sofort in die Blase gegossen und destillirt. Die Destillation fängt oft schon zwischen 150—160° an, und das Destillat krystallisirt manchmal von Anfang an. Vor 175° kommt nicht viel herüber und dies wird besser abgesondert. Zwischen 175 und 185° kommt das Meiste herüber; der Blaseninhalt beginnt dann schon zu verkohlen und man hält inne. Man lässt nun das Destillat einige Stunden zur Abkühlung und Krystallisation stehen und lässt dann die Krystalle mehrere Tage abtropfen, indem man von Zeit zu Zeit die oberste, trockene Schicht fortnimmt. Man muss durchaus vermeiden, zu einer schon erstarrten Masse wieder flüssiges Destillat laufen zu lassen, wodurch die gebildeten Krystalle theilweise wieder aufgelöst werden. Auch muss man darauf sehen, dass die Krystallnadeln nicht zu sehr gedrückt werden. Das von den Krystallen abtropfende Oel nennt man dort „Phenylen“. Man destillirt es von Neuem, lässt die entstehenden Krystalle abtropfen, destillirt das abtropfende „Phenylen“ noch einmal und wiederholt die ganze Behandlung noch ein drittes Mal, aber immer ohne neue Behandlung mit Schwefelsäure. Bei der Rektifikation des „Phenylens“ lässt man jedesmal 1½ bis 2 Gall. auf je 20 Gall. in der Retorte zurück. Dieser Antheil, welchem man dorten den Phantasienamen „Tereben“ gegeben hat, würde das Krystallisiren der Carbolsäure verhindern. Wenn man durch zwei oder drei Rektifikationen die Carbolsäure aus dem „Phenylen“ möglichst extrahirt hat, so lässt man das zuletzt Abtropfende als „schlechtes Phenylen“ zurückgehen.

Die wie oben abgetropften Krystalle schmilzt man bei mässiger

Digitized by Google

Wärme und destillirt aus einer Eisenretorte mit Kühlrohr von Zink. Das erste, wasserhaltige Destillat wird verworfen; der Rest wird in Flaschen oder anderen Gefässen aufgefangen und erstarrt bald zu einer weissen Krystallmasse, welche als „reine käufliche Carbolsäure“ in den Handel geht. In der Retorte bleibt ein wenig Rückstand, den man als Terebenöl bezeichnet. Ein reineres Produkt als das obige wird erhalten, indem man die Flaschen mit den Hälsen nach unten aufstellt, abtropfen lässt, die zurückbleibenden Krystalle im Wasserbad schmilzt und in neue, ganz trockene und reine Gefässe giesst, wo die Flüssigkeit zu einer compakten und ganz weissen Masse erstarrt. Diese geht als „raffinirte käufliche Carbolsäure“.

Die reinste Säure, raffinirte medicinische Carbolsäure, wird aus den oben erwähnten, durch Abtropfen von dem „Phenylenöl“ befreiten Krystallen (von der Destillation mit Schwefelsäure) folgendermaassen bereitet: Man schmilzt sie in einer Glasretorte, setzt ein wenig eines gepulverten und gut gemengten Gemisches von gleichen Theilen doppeltkohlensauren Natrons und reiner Bleiglätte oder Mennige zu, lässt damit etwas stehen und destillirt. Das erste, wasserhaltige Destillat wird abgesondert, das Uebrige in einem reinen, trockenen Gefäss aufgefangen; die hier entstehenden Krystalle schmilzt man in einem Wasserbad und giesst in reine, trockene Flaschen, wo ganz reine, weisse Carbolsäure auskrystallisirt.

Leider sind diese, sonst sehr interessanten Mittheilungen von Smith zu lückenhaft, um bei der Fabrikation als Anleitung dienen zu können. So sind nicht einmal die Siedepunkte der Fraktionen der ersten Destillation angegeben, ein Punkt, auf den es doch wesentlich ankommt. Das Gleiche gilt für die Redestillationen des Phenylens. Dann auch dürften dessen Angaben keineswegs unseren Verhältnissen entsprechen; eine Rohcarbolsäure, die bei 185° schon zu verkohlen beginnt, giebt es bei uns nicht. Es wäre aber immerhin möglich, dass dieser Umstand dem Schwefelsäurezusatz zugeschrieben werden muss, den man in Lancashire für wichtig hält. Wir haben bereits Gelegenheit gehabt, darauf hinzuweisen, dass ein Gehalt von freier Schwefelsäure in der rohen Carbolsäure bei der Destillation derselben in Folge Zersetzung der sich bildenden Sulfosäuren Veranlassung zur Gelbfärbung und zur Bildung von übelriechenden Schwefelverbindungen geben kann. Endlich aber dürfte die Waare, die man nach diesem Verfahren erhält, den Anforderungen, die unsere Commerciellen und Industriellen an dieselbe

Digitized by Google

stellen, keineswegs entsprechen. Wahrscheinlich sind auch in England inzwischen die Anforderungen höhere geworden und das Verfahren ist entsprechend abgeändert worden.

Zur Entfernung etwa noch vorhandener Schwefelverbindungen in der rohen Carbolsäure setzt H. Müller[4]) derselben vor der Destillation etwas Bleioxyd zu. J. Marzell[5]) schlägt zu dem gleichen Zweck eine Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge vor, was jedenfalls wirksamer ist. Das Gemisch von Bleioxyd mit Natriumbicarbonat, wie es die Fabrikanten in Lancashire anwenden, hat in seiner Zusammensetzung wenig Sinn, es sei denn, dass durch die Entwickelung von Kohlensäure ein Aufwirbeln des Bleioxyds bewirkt werden soll. Zu dem gleichen Zweck schüttelt Casthelaz die Carbolsäure mit einer Lösung von Natriumbisulfit, welches dabei in Natriumthiosulfat übergehen soll. Nach Muspratt-Stohmann[6]) macht man zur Oxydation der in der Rohcarbolsäure enthaltenen Brandharze einen Zusatz von $^1/_5$ bis $^1/_3$ Proc. doppeltchromsauren Kali's und der zur Zersetzung desselben nothwendigen Schwefelsäure und erwärmt den Blaseninhalt vor der Destillation gelinde. G. Lunge[7]) bestätigt die Wirksamkeit dieses Zusatzes, indem es ihm bei Versuchen im Kleinen gelungen ist, bei Anwendung von Bichromat und Schwefelsäure ein Phenol zu erhalten, welches einen um einige Grade höheren Schmelzpunkt zeigte, als ein solches, bei dem nur 2 Proc. Schwefelsäure, aber kein Bichromat verwendet worden war. Nach Muspratt-Stohmann muss man, falls die Theersäuren nach diesem Zusatz noch nicht ungefärbt überdestilliren, noch mehr Bichromat zufügen.

Ein ähnliches Verfahren beschreibt ein Ungenannter in der Chemiker-Zeitung[8]). Zur Reindarstellung der technischen Carbolsäure behandelt man die rohe, etwa 50procentige Carbolsäure mit 1 Proc. Kaliumbichromat und der zur Zersetzung derselben nöthigen Menge Schwefelsäure von 66° Bé. unter stetem Umrühren. Man nimmt dieses in einem flachen Gefässe vor, in welchem das Carbolöl der Luft eine möglichst grosse Oberfläche darbietet, lässt zuerst die

---

[4]) loc. cit.
[5]) loc. cit.
[6]) 3. Aufl. VI. Band S. 1182.
[7]) Die Ind. der Steinkohlentheerdest. S. 213.
[8]) Chem.-Ztg. 1884 S. 1338. Wagner's Jahresber. 1885 S. 465.

Digitized by Google

Schwefelsäure und dann die Bichromatlösung einlaufen und rührt einige Stunden an einem, der direkten Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzten Ort. Man lässt den Inhalt der Rührpfanne in ein tiefes Standgefäss ab, lässt daselbst gut absetzen und zieht das Oel ab, welches man von 170—198° abdestillirt, während man den Vorlauf dieser Destillation beim nächsten Destilliren des Rohöls wieder zufügt und den im Kessel verbleibenden Rückstand wieder mit dem Rohtheer destillirt. Die zwischen 170—198° übergegangene Fraktion wird zur weiteren Reinigung in einem flachen Gefässe wieder mit 1 Proc. Kaliumbichromat und 66° Schwefelsäure behandelt, einige Stunden lang umgerührt, vom Bodensatze abgezogen und in einem kleinen Colonnenapparat destillirt. Das Destillat fängt man in kleinen, etwa $^1/_2$ Liter fassenden Flaschen so lange auf, bis der Kesselinhalt anfängt dick zu werden, was man durch Einführen eines Eisenstabes bemerkt. Die Flaschen werden sofort gut geschlossen und zum Krystallisiren stehen gelassen, das Oel von den Krystallen abgegossen, die Krystalle im Wasserbad geschmolzen und in trocknen Gläsern obigen Inhalts vereinigt.

Diese Beschreibung kann sich aber kaum auf die Darstellung von krystallisirter Carbolsäure im Grossen beziehen; dazu ist sie eben doch zu umständlich und unpraktisch. Zunächst ist das Vereinigen des Kesselrückstands mit dem Rohtheer in keiner Weise gerechtfertigt, ja sogar in jeder Beziehung zu verwerfen, und dann ist auch das Auffangen in Halbliterflaschen eine Arbeit, die bei einigermaassen grösserem Betrieb einfach eine Unmöglichkeit ist. Indessen ist nicht zu läugnen, dass gerade in dem Auffangen des Destillats in kleineren Fraktionen ein gesunder Kern liegt, und wir werden später sehen, dass dieser Gedanke, welchen ich, allerdings in anderer Weise, jahrelang mit bestem Erfolg angewendet habe, von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist.

In einer sehr interessanten Abhandlung empfiehlt P. Ebell[9]) die Destillation der Rohsäure aus einem passenden Colonnenapparat, die Scheidung des Destillats durch Krystallisation und nachfolgende Destillation der erhaltenen Krystalle. Kann man die gefärbten Mutterlaugen nicht wieder in den Betrieb zurückgelangen lassen oder lassen sich dieselben nicht preiswerth als sogenannte 100 proc.,

[9]) Rep. für analyt. Chemie 1884 S. 17. Wagner's Jahresber. 1884 S. 493.

Digitized by Google

flüssige Carbolsäure verwerthen, so wird es sich empfehlen, eine Nachbehandlung mit Oxydationsmitteln und Schwefelsäure bei Gegenwart von Wasser (s. u.) und wiederholtes Nachwaschen eintreten zu lassen. Will man sich mit geringerem Erfolg begnügen und liegt eine starke Verunreinigung der Rohsäure nicht vor, so genügt es, dem Retorteninhalt direkt etwas Mennige mit geringen Mengen von Natriumbicarbonat oder aber etwas Baryumsuperoxyd in feinem Pulver vor der Destillation zuzusetzen, um auf diese Weise noch eine brauchbare, billigen Anforderungen entsprechende Waare zu erzielen.

Nach meinen Erfahrungen sind indessen alle diese Zusätze überflüssig, wenn man die nöthige Sorgfalt auf die Reinigung der Phenolnatronlösung verwendet hat, und sie werden auch meines Wissens thatsächlich im Fabrikbetrieb nirgends gemacht. Ebensowenig folgt bei richtig geleitetem Betrieb auf die Destillation in metallenen Apparaten eine Rektifikation aus Glasretorten; diese letzte Destillation wird, ebenso wie die vorhergehenden, in eisernen Blasen ausgeführt, aber man sorgt dafür, dass die Dämpfe der Carbolsäure im Helm und Kühler nicht mit Eisen in Berührung kommen, was bei den vorhergehenden Destillationen gar nichts zu sagen hat. Wenn auch dabei das Destillat nicht farblos, sondern gelb gefärbt läuft, so hat dies auf die Farbe der daraus sich abscheidenden Carbolsäurekrystalle gar keinen Einfluss; dieselben sind immer weiss und bleiben es auch bei guter Reinigung, während der gesammte färbende Bestandtheil des Destillats in der Mutterlauge sich findet.

Ich gebe nun in nachfolgenden Zeilen die Beschreibung eines Verfahrens, das mir in meiner Praxis die besten Resultate ergeben hat. Zunächst hat sich gezeigt, dass es für den Verlauf der Fabrikation keineswegs gleichgültig ist, von welcher Grösse und Beschaffenheit die für die fraktionirte Destillation in Anwendung kommende Blase ist. Nach meinen Erfahrungen muss man es vermeiden, liegende Blasen oder solche von geringer Capacität zu verwenden. Die geringste Füllung der Blase, welcher ich mich bedient habe, betrug 1500 kg des bei der ersten Destillation erhaltenen, von 175—205° übergehenden Oels. Die Blase war stehend eingemauert, analog den gebräuchlichen Theerblasen, die Feuerung direkt unter dem Boden derselben und die Feuergase wurden in zwei Zügen um den Kessel abgeführt. Der Deckel des Kessels hatte seitlich ein

Digitized by Google

Mannloch zum Einfüllen und in der Mitte einen Stutzen von 300 mm lichter Weite, der mit Flantsch versehen und zur Aufnahme eines Helms oder der Colonne bestimmt war. Letztere bestand aus einem gusseisernen, an beiden Seiten mit Flantsch versehenen Rohr von 300 mm lichter Weite und zwei Meter Länge, in welchem sich in Abständen von je 100 mm durchlochte Bleche befanden, welche mit je drei Füssen auf einander ruhten und genau in die Oeffnung des Rohres passten. Oben auf dem Rohr befand sich ein kupferner Helm mit Thermometerstutzen am Uebergang in das Kühlerrohr, welcher mit einer kupfernen Kühlschlange in Verbindung stand. Das Wasser der letzteren wurde stets etwas warm gehalten, um einem etwaigen Auskrystallisiren des Phenols in den Windungen der Schlange vorzubeugen. Als Dichtungsmaterial bei sämmtlichen aneinander stossenden Flächen wurde Asbestpappe benutzt.

Was unter 180° mit Wasser gemischt überging, wurde für sich aufgefangen, vom Wasser getrennt und, wenn sich davon während der Arbeitsperiode genügend für eine Kesselfüllung angesammelt hatte, wiederholt fraktionirt. Meistentheils konnte dieser Antheil bei der zweiten Destillation beinahe gänzlich zum Krystallisiren gebracht werden. Mit dem folgenden Destillat verfuhr ich anfänglich so, dass ich eine Fraktion von 180 bis 195° abnahm und diese direkt in die Krystallisirbassins fliessen liess. Diese waren aus starkem Zinkblech angefertigte, schmale aber lange Kasten von folgenden Dimensionen:

Höhe 0,8 m, Länge 1,5 m und Breite 0,15 m.

Dieselben waren je nach Bedürfniss in einem passenden schmiedeisernen Reservoir neben einander montirt, und zwar in der Weise, dass jedes unten einen Ablasshahn besass, der durch die Wandung des umgebenden Reservoirs in's Freie führte. Zwischen den einzelnen Bassins lässt man fortwährend einen Strom kalten Wassers circuliren, oder besser, man umgiebt die Bassins mit Eis und Wasser. Sobald die Säure genügend auskrystallisirt war, d. h. wenn sich keine Vermehrung der Krystallbildung mehr beobachten liess, wurden die Hähne geöffnet und die Mutterlauge abfliessen lassen. Die Krystalle aber wurden ohne Aufenthalt in eine Centrifuge mit feinmaschigem Messingsieb geworfen und vollkommen trocken schleudern lassen. Die Mutterlaugen dagegen unterlagen wiederholter Rektifikation; ebenso eine dritte Fraktion von 195—210°, während alles über

Digitized by Google

210° Siedende zurückgegeben, oder als ganz rohe Carbolsäure ohne weitere Destillation zur Desinfektion von Aborten, Schlachthäusern etc. verkauft wurde.

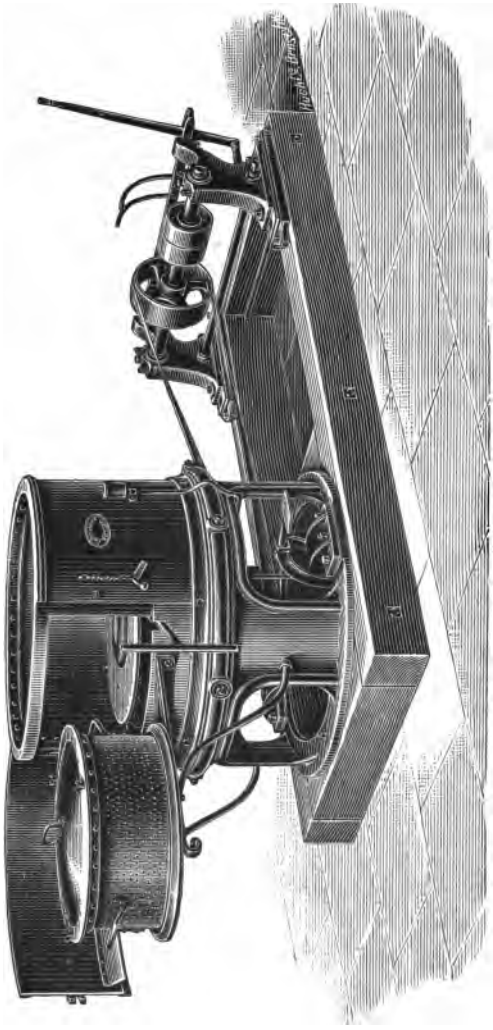


Fig. 20.

Eine für den vorliegenden Zweck sehr geeignete Construktion von Centrifugen baut die Firma Gebrüder Heine in Viersen, Rhpr.; Fig. 20 zeigt dieselbe im Augenblick der Beschickung.

Digitized by Google

Die trocken geschleuderten Krystalle bilden lange spiessige Individuen, die sich indessen beim längeren Liegen noch roth färben. Sie bilden einen beliebten Handelsartikel und werden namentlich von Zahnärzten gerne zur Tödtung des Zahnnervs benutzt. Um sie dauernd weiss zu erhalten ist es nothwendig, sie in der Kälte mit leicht flüchtigem Petrolbenzin, welches nur geringe Mengen davon auflöst, zu waschen und nochmals trocken zu schleudern. Im emaillirten Kessel auf dem Dampfbad geschmolzen und in Canister gefüllt, bilden sie die gewöhnliche krystallisirte Carbolsäure des Handels vom Schmelzpunkt 28 bis 32°, von welcher eine Garantie für längeres Weissbleiben nicht verlangt wird.

Ganz ähnlich, wie vorstehend angegeben, beschreibt Ballard[10]) die Fabrikation der Carbolsäure in England. Eine ähnliche Krystallisationseinrichtung wie die besprochene verwendet auch Lowe[11]) in seiner Fabrik.

Später habe ich es für zweckmässiger gefunden, diese fraktionirte Destillation in etwas anderer Weise auszuführen. Die krystallisationsfähige Fraktion wurde nämlich nicht mehr in einzelnen grösseren Kühlgefässen aufgefangen und darin auskrystallisiren lassen, sondern zu ihrer Aufnahme dienten eine Reihe von kleineren Gefässen aus starkem Weissblech, von denen jedes etwa 40—50 kg des Destillats aufnehmen konnte. Beim Erkalten erhielt ich aus diesen einzelnen Töpfen eine viel grössere Ausscheidung von krystallisirtem Phenol, wie aus den grossen Kühlbassins, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass das Kresol mehr in die letzte Reihe derselben concentrirt wurde. Dies geht schon daraus hervor, dass einzelne derselben fast ganz fest wurden und nur äusserst wenig Mutterlauge einschlossen. Die weitere Behandlung von Krystallen und Oelen blieb dieselbe wie vorher. Vermuthlich könnte auf diese Weise auch die Anwendung der wenn auch kleinen, Colonne umgangen werden. Indessen fehlen mir hierüber zuverlässige Anhaltspunkte; so viel steht aber jedenfalls fest, dass das Zerlegen der rohen Carbolsäure in eine Reihe kleinerer Fraktionen weit vortheilhafter ist, als das Arbeiten mit wenig, aber grösseren Fraktionen.

Zur Gewinnung der sogenannten raffinirten Carbolsäure wurden

---

[10]) Lunge, Ind. des Steinkohlentheers, III. Aufl. S. 395.
[11]) ibid. S. 397.

Digitized by Google

die Krystalle in einer besonderen schmiedeisernen Blase von ca. 1000 Liter Capacität einer erneuten Destillation unterworfen. Auch diese Blase war stehend eingemauert, ihre Form aber mehr flach. Der Helm, der direkt auf der Blase sitzt und ebenso die Kühlschlange aus $^5/_4$ zölligem Eisenrohr waren innen emaillirt, was von der Firma de Dietrich & Co. in Niederbronn (Elsass) auf's Beste ausgeführt worden war. Bei dieser Destillation resultiren nur geringe Mengen Vorlauf und Rückstand in der Blase, welcher hauptsächlich aus Parakresol besteht; beinahe das ganze Quantum der Füllung geht über als ein farbloses Oel, das direkt in die zum Verkauf bestimmten Gefässe destillirt wird und darin zu einer weissen Krystallmasse erstarrt, deren Schmelzpunkt in der Regel 34 bis 35° beträgt.

Für die so resultirende Waare konnte vierteljähriges Weissbleiben garantirt werden, sie war von angenehmem Geruch und erfüllte alle Bedingungen, die von der Pharmakopoe an eine gute Waare gestellt werden. Bezüglich des Rothfärbens der Carbolsäure müssen wir uns hier noch des Näheren aussprechen.

Ueber die Ursache der Rothfärbung des Phenols ist man sehr getheilter Ansicht. Hugo Müller[12]) schrieb dieselbe der Anwesenheit gewisser oxydirbarer Körper im Rohphenole zu und mag damit auch das Richtige getroffen haben; gleichwohl ist indessen nicht ausgeschlossen, dass auch die anderen Beobachter, welche dieselbe auf die Gegenwart gewisser Metalle oder deren Verbindungen zurückführen, in ihrem Rechte sind. A. Ott[13]) glaubt, dass das Rothfärben durch einen Gehalt der krystallisirten Carbolsäure an Naphtalin bedingt werde, da ihm dessen Abscheidung bei einem weissbleibenden Präparat nicht, bei einem rothwerdenden dagegen leicht gelang. Es ist indessen zweifellos, dass das vollständig indifferente Naphtalin nicht die Ursache der Rothfärbung sein kann, und dass die Abscheidung dieses Körpers aus jenem Präparat nur desshalb gelang, weil es eben sehr unrein war. H. Hager[14]) findet die Ursache dieser Erscheinung darin, dass das Präparat beim Einfüllen und Umfüllen aus der Luft Ammoniak beziehungsweise Ammo-

---

[12]) loc. cit.

[13]) Dingl. Journ. CLXXXVII S. 246. Chem. Centralbl. 1868 S. 172.

[14]) Pharm. Centralh. 1880 S. 77 u. 1883 S. 447. Wagner's Jahresber. 1880 S. 450 u. 1883 S. 512.

Digitized by Google

niumnitrit, welche stets darin enthalten sind, aufnimmt, welche die Rothfärbung veranlassen, wie er durch Versuche festgestellt hat. Er empfiehlt daher, diese Arbeit in möglichst ammoniakfreier Luft vorzunehmen.

Yvon[15]) will gefunden haben, dass das Phenol zuweilen durch Rosolsäure gefärbt ist. Um es hiervon zu reinigen schlägt er vor, es in seinem gleichen Gewichte Glycerin zu lösen, dann die Lösung mit Wasser zu mischen, worauf sich an der Oberfläche eine Schicht abscheidet, welche alle Rosolsäure enthält. Diese Methode kann sich aber doch wohl nur zur Herstellung farbloser Lösungen für medicinische Zwecke eignen und hat für die Technik gar keinen Werth.

Eine Reihe von Beobachtern haben die Ursache der Rothfärbung durch die Gegenwart eines gewissen Metallgehalts erklärt. So fand A. Sicha[16]), dass sich aus Glasretorten destillirtes Phenol auch im Sonnenlicht unverändert hielt. Es färbte sich aber bald roth, als auch nur Spuren von Kupfer dazu kamen. W. Meyke[17]) vermuthet, dass die Rothfärbung in Folge des Bleigehalts der zur Aufbewahrung der Carbolsäure dienenden Gläser eintrete und empfiehlt daher als Vorrathsgefässe verzinnte Blechflaschen. Die Gegenwart einer Spur von Eisen in der Carbolsäure verursacht nach W. Fahlbusch[18]) deren Rothfärbung. Eine Reihe von Metallen sind in Bezug auf ihr Verhalten gegen Carbolsäure von A. Kreusel[19]) untersucht worden. Nach demselben wird das Rothwerden von einem Gehalt an Kupfer, weniger von Blei, Silber oder Zink, dagegen nicht durch Zinn veranlasst, indem sich eine Verbindung bildet, welche in Carbolsäure mit rother, in Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich ist. Rosolsäure kann demnach die Ursache der Färbung nicht sein, da dieselbe in Schwefelsäure mit gelber Farbe lös-

---

[15]) The Pharm. Journ. and Transact. No. 626 S. 1051 u. Wagner's Jahresber. 1882 S. 519.

[16]) Chem. Centralbl. 1882 S. 486. Wagner's Jahresber. 1882 S. 519.

[17]) Pharm. Zeitschr. für Russland XXII S. 427.

[18]) Pharm. Centralbl. 1885 S. 6. Wagner's Jahresber. 1885 S. 471.

[19]) Pharm. Post. 1886 S. 1. Wagner's Jahresber. 1886 S. 451. Chem. Ind. 1886 S. 84.

Digitized by Google

lich ist. Eine ähnliche Erscheinung hatte bereits früher E. Schmidt[20]) beobachtet. Eine Lösung von reinstem, krystallisirtem Phenol in wässrigem Ammoniak trübt sich bei Luftzutritt nach einigen Stunden, hellt sich aber nach 2 bis 6 Tagen wieder auf, indem sie dabei eine hellblaue Farbe annimmt. Säuren ändern die hellblaue Farbe in Roth um, und durch Alkalien wird die rothe Flüssigkeit wieder blau.

E. Mylius[21]) macht zur Färbung der Carbolsäure folgende Notiz. Die Carbolsäure verhält sich nach ihrer Verflüssigung mit Wasser in verschiedenen Flaschen verschieden, indem sie in der einen roth wird, in der andern aber weiss bleibt. Die zur Ergründung dieses Verhaltens, welches sichtbar mit der Beschaffenheit des Glases der Flasche zusammenhängt, ausgeführten Versuche haben Folgendes ergeben: Bei Gegenwart von Spuren Alkali, selbst Carbonat, färbt sich die Carbolsäure roth; Gegenwart von Eisenoxydhydrat, Zinkoxyd veranlasst Rothfärbung nicht. Salzsäuregegenwart verhindert das Rothwerden in einer Flasche, in der die Carbolsäure vorher roth geworden ist. Hier hat sich Kaliumcarbonat und Ammoniak gleich wirksam erwiesen. Die Färbung der mit Ammoniak versetzten Probe war eine andere, als man sonst bei rothgefärbter Carbolsäure wahrnimmt. Es hatte offenbar die Bildung eines wirklich lebhaft gefärbten Farbstoffs stattgefunden. Mylius glaubt daher nicht, dass die freiwillig sich rothfärbende Carbolsäure dem Ammoniak die Rothfärbung verdankt, wie dies Hager annimmt. Die oben gegebene Erklärung passt auch nicht für alle Fälle, sondern vielmehr nur für diejenigen, in denen eine und dieselbe Carbolsäure in der einen Flasche roth wird, in der andern nicht, und ebenso nicht für diejenigen Carbolsäuren, welche sich unter allen Umständen roth färben.

Eine ausführliche Untersuchung über die Erscheinung der allmählichen Rothfärbung des krystallisirten Phenols verdanken wir P. Ebell[22]). Nach seinen Versuchen enthält die englische krystal-

---

[20]) Zeitschr. für Chemie 1865 S. 727. Chem. Centralblatt 1866 S. 336. Chem. News XIII S. 51. Jahresber. f. Chemie 1865 S. 523.

[21]) Pharm. Centralhalle XXVIII S. 72 und 73. Chem. Ind. 1887 S. 146.

[22]) Rep. f. analyt. Chemie 1884 S. 17. Wagner's Jahresber. 1884 S. 493.

Digitized by Google

lisirte, rohe Carbolsäure Stoffe, welche, an sich nicht flüchtig und farblos, unter der Einwirkung von Licht, weniger von Wärme und Luft, in rothe und gelbbraune, nicht flüchtige Verbindungen übergehen. Die rothfärbende Verbindung geht vorwiegend mit den ersten Antheilen an Carbolsäure bei der Destillation, die gelbfärbende mit den letzten Destillationsprodukten über. Die Farbstoff liefernden Verbindungen gehen bei theilweiser Krystallisation nicht in die Carbolsäurekrystalle hinein, abgesehen von einigen mechanisch umschlossenen Partien, sondern concentriren sich in den Mutterlaugen. Dies steht in vollkommenem Einklang mit meinen eigenen, weiter oben mitgetheilten Erfahrungen. Diese Verbindungen sind wenig löslich in kaltem Wasser, werden dagegen von angesäuertem Wasser, speciell mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure versetztem, ausgezogen. Sie sind unlöslich in Benzin. Oxydationsmittel bei direkter Einwirkung während der Destillation verändern die, den rothen Farbstoff liefernde Verbindung, die den gelben liefernde dagegen scheint weniger beeinflusst zu werden. Oxydationsmittel in wässriger Lösung bei Gegenwart freier Schwefelsäure verändern die Farbstoff liefernden Verbindungen. Die Oxydationsprodukte sind scheinbar leichter löslich in Wasser, als die ursprünglichen Substanzen, während sie ihre Flüchtigkeit einbüssen oder aber erst mit den schwerer siedenden Theilen der Carbolsäure in geringen Mengen übergehen. Ein Metallgehalt konnte in allen aus Glas destillirten Proben, die zum Theil sich recht stark färbten, nicht festgestellt werden.

G. Krämer[23]) findet die Ursache des Rothwerdens der Carbolsäure veranlasst durch die Gegenwart gewisser complicirter aldehydartiger Abkömmlinge derselben. In einer sehr interessanten Abhandlung über den Einfluss des Thiophens und seiner Homologen auf die Färbung der Benzolderivate hat neuerdings A. Bidet[24]) mitgetheilt, dass Phenol, welches absolut frei von Thiophenverbindungen ist, sich in Gestalt vollkommen farbloser Nadeln gewinnen lässt, welche am Licht die Farbe nicht verändern. Hiernach ist es sehr wahrscheinlich, dass Abkömmlinge des Thiophens die Ursache der Rothfärbung des Phenols sind.

Zur Prüfung der Frage, ob auch die synthetische Carbolsäure

---

[23]) Journ. f. Gasbel. 1887 S. 849. Zeitschr. für die chem. Ind. 1887 S. 222.

[24]) Mon. scientif. 1889 S. 487.

Digitized by Google

dem freiwilligen Rothwerden, wie die gewöhnliche, unterliege, hat endlich A. Schneider[25]) verschiedene Metalle und andere Stoffe mit Acid. carbol. liquefactum aus synthetischer und aus Steinkohlen-Carbolsäure zusammen gegeben. Die mit Kork, Holz, Zink, Zinn, Eisen, Blei angesetzten Proben der synthetischen Carbolsäure hatten sich innerhalb 3 Monaten etwas gelblich gefärbt, während die Vergleichsproben mit gewöhnlicher Carbolsäure sämmtlich mehr röthlichgelb gefärbt waren. Die mit metallischem Kupfer zusammengebrachten Proben ergaben bei synthetischer Carbolsäure nach einigen Tagen eine lebhaft rothe Färbung, die constant blieb. Die gewöhnliche Carbolsäure färbte sich mit Kupfer rascher auch roth, um sich baldigst in eine braun gefärbte Flüssigkeit zu verwandeln.

Es scheint somit die für das Rothwerden der Carbolsäure gegebene Erklärung, dieselbe beruhe auf geringen Verunreinigungen durch Kupfer, herrührend aus den kupfernen Destillirapparaten, die meiste Wahrscheinlichkeit zu haben.

Aus all diesen, zum Theil sich widersprechenden Angaben ergiebt sich indessen nur, dass die Ursache der Rothfärbung in verschiedenen Umständen liegen kann. Es ist daher bei ihrer Fabrikation die peinlichste Reinlichkeit unerlässliches Erforderniss. Nach unserer Erfahrung kommt es vor Allem auf eine mit der grössten Gewissenhaftigkeit ausgeführte Reinigung der Carbolnatronlösung von gewissen Substanzen an, die in der Wärme zum Theil flüchtig sind, zum Theil unlöslich werden. Man muss daher das Ausdampfen dieser Lösung vor allen Dingen lange genug fortsetzen und darf sich nicht durch Zeit- oder Dampf-Ersparniss verleiten lassen, diesen Process zu frühe zu unterbrechen. Andrerseits bedarf es kaum der Erwähnung, dass die Gefässe, welche zur Aufnahme der fertigen Waare dienen sollen, mit der grössten Sorgfalt und Genauigkeit gereinigt werden müssen. Dieselben sind nach dem Ausspülen und Trocknen stets bis zum Gebrauch verschlossen zu halten, um das Hineinfallen von Staub möglichst zu verhindern.

Ist eine Carbolsäure einmal roth geworden, so kann sie nur auf dem Weg der Redestillation wieder in tadelloser Form erhalten werden. S. Demant[26]) entfärbt rothgewordene Carbolsäure dadurch,

---

[25]) Pharm. C.-H. N. F. 1890, XI S. 68.

[26]) Zeitschr. d. österr. Apoth.-Ver. 1887 S. 150. „Chem. Zeitg." Repert. 1887 S. 78.

Digitized by Google

dass er dieselbe im Wasserbad schmilzt und auf 79 Theile der Säure 11 Theile Alkohol zufügt. Man lässt die Lösung ausfrieren, und sobald der grösste Theil derselben erstarrt ist, entfernt man die Mutterlauge durch Abtropfen und Schleudern und hat dann wieder farblose Waare. Es ist uns nicht bekannt geworden, dass dieses Verfahren irgendwo im Grossen ausgeführt wird.

6. Weitere Reinigung der Carbolsäure.

Auf die beschriebene Art und Weise gelingt es wohl, ein krystallisirtes Phenol zu erhalten, welches alle Eigenschaften eines einheitlichen Körpers, constanten Schmelz- und Siedepunkt, regelmässige Krystallform etc. zeigt, aber es ist dies noch kein reiner Körper im Sinne der Anforderungen, die man an ein chemisch reines Individuum stellt, kein absolutes Phenol, sondern es ist noch verunreinigt mit nicht unbeträchtlichen Mengen homologer Körper, namentlich Parakresol. Durch diese Verunreinigungen, die für die meisten Ansprüche zu vernachlässigen sind, wird der Schmelzpunkt des Präparats herabgedrückt, sein Siedepunkt dagegen erhöht. Die Entfernung dieser Verunreinigungen gelingt indessen nicht mehr auf dem seither besprochenen Weg der fraktionirten Destillation, sondern man muss sich zu diesem Zweck einer anderen Methode bedienen, zu deren Ausführung eine längst bekannte Eigenschaft des Phenols in willkommener Weise benutzt werden kann.

Schon 1862 hat Lowe[1]) die Beobachtung gemacht, dass die Carbolsäure mit Wasser ein in grossen Oktaedern krystallisirendes Hydrat bildet, das aus 1 Mol. Phenol und 1 Mol. Wasser besteht, und hat diese Eigenschaft zur Reinigung derselben benützt. Er setzt der geschmolzenen Carbolsäure eine gewisse Quantität Wasser zu und kühlt diese Mischung auf + 4° ab. Das Parakresol, welches ein solches Hydrat nicht zu bilden vermag, bleibt flüssig und wird durch geeignete Mittel (Centrifugiren, Pressen) von dem ausgeschiedenen Phenolhydrat getrennt. Letzteres giebt bei der folgenden Destillation zunächst sein Wasser ab, worauf ein Phenol im Zu-

[1]) Siehe auch Crace Calvert Chem. News 1867. No. 400 S. 57, No. 419 S. 297, No. 420 S. 310 u. No. 421 S. 320. Bull. de la soc. d'encouragem. 1867 S. 447. Monit. scient. 1867 S. 584. Deutsche Ind. Zeitg. 1867 S. 354. Wagner's Jahresber. 1867 S. 604.

Digitized by Google

stande höchster Reinheit übergeht, das bei 41° schmilzt und bei 182° siedet.

Ein auf dieser Beobachtung basirendes Engl. Patent ist von Lowe und Gill[2]) genommen worden. Dieselben setzen zu gewöhnlichem Phenol, wenn es bei 16,5—35° zu krystallisiren vermag, je nach seiner Zusammensetzung 5—30 Proc. Wasser unter Erwärmung und tüchtigem Umrühren. Beim Abkühlen auf — 9,5 bis + 10° krystallisirt das Phenol als Hydrat aus, während seine höheren Homologen flüssig bleiben und von ersterem durch Centrifugiren und Pressen getrennt werden. Der Pressrückstand destillirt von 187 bis 189° über; dieses Destillat, nochmals demselben Krystallisationsverfahren unterworfen, liefert ein vollkommen reines Produkt.

Die Angaben von Crace Calvert wurden von V. Alexejeff[3]) geprüft, aber es gelang demselben nicht, das Hydrat Calvert's $(C_6H_5OH)_2 + H_2O$ zu erhalten. Dagegen sah er gewöhnliches Phenol mit überschüssigem Wasser nach einiger Zeit in Krystallen anschiessen, welche den Schmelzpunkt 37° zeigten. Alexejeff empfiehlt daher folgendes Verfahren zur Reinigung des käuflichen Phenols: Man schmilzt dasselbe unter Zusatz von 5 Proc. destillirten Wassers und lässt die Lösung unter Abkühlung erstarren. Die Krystalle werden abgesaugt und dies Verfahren mehrfach wiederholt. Bei der darauf vorzunehmenden Destillation der resultirenden Krystalle erhält man ein absolut reines Phenol.

Nach Church[4]) verfährt man zur Darstellung des reinsten Phenols auf folgende Weise: Man löst 1 Theil des käuflichen, weissen, krystallisirten Produkts in 20 Theilen Wassers, so zwar, dass etwas Phenol ungelöst bleibt, und zieht die klare Lösung von dem nicht gelösten flüssigen Theil ab. Dieser beträgt bei guter Waare 20 bis 25 Proc. der angewandten Carbolsäure, — genug um alle Verunreinigungen der Carbolsäure darin anzusammeln. Bei Benutzung einer Säure von geringerer Qualität muss man mehr Säure oder

---

[2]) Marzell, Chem. News XXXVII S. 105. Ind. Bl. 1878 S. 210.

[3]) Chem. Centralbl. 1881 S. 51. Russ. chem. Ges. XII S. 363. Ber. d. d. chem. Ges. XIV S. 1403.

[4]) Chem. News XXIV S. 173. Dingl. Polyt. Journ. CCII S. 280. Jahresber. für Chem. 1871 S. 467. Vergl. auch J. Marzell, Chem. News XXXVII S. 105. Ind. Bl. 1878 S. 210. Polyt. Centralbl. 1871 S. 1582. Wagner's Jahresber. 1871 S. 776.

Digitized by Google

weniger Wasser anwenden. Die erhaltene klare Lösung wird mittelst des Hebers vom ungelösten Oel abgezogen und, wenn nöthig, noch filtrirt. Dann wird sie in einem entsprechenden Gefäss so lange mit gepulvertem reinen Kochsalz unter kräftigem Umrühren versetzt, als sich von diesem noch etwas löst. Dadurch wird die Carbolsäure aus der Lösung verdrängt, und scheidet sich beim ruhigen Stehen als schwach gelbgefärbte Schicht an der Oberfläche aus. Man zieht die Salzlösung ab und bringt die flüssige Carbolsäure, die wegen des Wassergehalts in der Regel nicht krystallisirt, über Aetzkalk zur Destillation. Der bis ungefähr 185° übergehende Antheil zeigt bei gewöhnlicher Temperatur kaum einen Geruch, höchstens riecht diese Säure schwach nach Geraniumblättern. Das beschriebene Verfahren ist allerdings mit einem beträchtlichen Verlust an Material verbunden. Man kann aber aus der zurückbleibenden Salzlösung noch durch Destillation die darin gelöste Carbolsäure gewinnen, welche zusammen mit dem ungelöst gebliebenen Theil über Aetzkalk destillirt eine krystallisirte Säure von geringerer Reinheit liefern wird.

Zur Darstellung der krystallisirten Carbolsäure vom Schmelzpunkt 42° und Siedepunkt 182° verfährt man im Grossbetrieb nach den Angaben von Calvert und Alexejeff. Die durch Destillation möglichst gereinigte und in krystallisirter Form erhaltene Säure wird in emaillirten Kesseln, welche in Wasserbädern sich befinden, zum Schmelzen gebracht und, entsprechend den obigen Vorschriften, mit etwa 5 Proc. Wasser versetzt. Nach dem Auskrystallisiren der Waare wird von der Mutterlauge durch Abtropfen und Centrifugiren getrennt und von den trockenen Krystallen eine Probe aus der Retorte destillirt. Zeigt das Destillat noch nicht den gewünschten Schmelzpunkt, so muss das Verfahren noch ein zweites Mal wiederholt werden, ehe man die Krystallmasse der Destillation unterwirft. Man fügt bei dieser wiederholten Destillation in der Regel etwas gebrannten Kalk zum Kesselinhalt, weil die Ursache zum niedrigeren Schmelzpunkt des Phenols manchmal nicht im Kresolgehalt, sondern in einem geringen Gehalt an Wasser zu suchen ist. Hierüber bringt die Bestimmung der Löslichkeit leicht Aufschluss, indem eine völlig reine, oder Feuchtigkeit haltende Säure etwa 15 Theile Wasser zur Lösung braucht, während eine solche mit auch nur geringem Kresolgehalt 25—35 Theile Wassers beansprucht.

Auch durch Umkrystallisiren aus leichtem gereinigten Petroleumbenzin kann die Carbolsäure in reinerer Form erhalten werden, da-

Digitized by Google

bei lässt sich derselben etwa noch anhaftendes Wasser durch Trocknen der gesättigten Lösung mittelst Chlorcalcium entziehen; die im Benzin ziemlich schwer lösliche Carbolsäure krystallisirt beim Erkalten in losen derben Krystallen aus, welche unter der Bezeichnung Phenolum absolutum in den Handel gebracht worden sind. In wie weit das von Demant angegebene Verfahren zur Entfärbung roth gewordener Carbolsäure hier in Betracht kommt, entzieht sich unserer Beurtheilung. So viel darf indessen als feststehend angenommen werden, dass von allen diesen Methoden die Reinigung durch das Phenolhydrat Calvert's in der Praxis am meisten ausgeführt wird.

Um den Einfluss eines Gehalts an Parakresol auf den Schmelz- und Erstarrungspunkt krystallisirter Carbolsäure kennen zu lernen, hat Lunge[5]) eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Resultate in nachstehender Tabelle zusammengestellt sind:

Phenol Proc.	Kresol Proc.	Schmelztemp. °C.	Erstarrungstemp. °C.	Phenol Proc.	Kresol Proc.	Schmelztemp. °C.	Erstarrungstemp. °C.
100,00	0	+40,5	+17,0	64,70	35,30	—	erstarrt nicht bei −21°
98,61	1,39	32,5	13,0	52,45	47,55	—	do.
97,05	2,95	30,0	10,5	48,35	51,65	— 2	−21
95,31	4,69	28,0	9,5	40,42	59,58	+ 1,0	−14,5
92,82	7,18	26,0	8,0	31,79	68,21	5,0	−12,0
87,65	12,35	24,0	6,0	23,43	76,57	13,0	— 8,0
81,71	18,29	18,0	1,0	16,30	83,70	20,0	— 3,0
78,37	21,63	15,75	— 0,75	9,90	90,10	26,0	+ 2,0
74,24	25,76	12,5	— 4,5	4,09	95,91	29,0	4,5
69,77	30,23	8,5	−14,5	0	100,00	32,5	10,0
66,74	33,26	6,0	−19,5				

Wenn man diese Resultate in bekannter Weise als Abscissen der Procente und Ordinaten der Temperatur einträgt, so zeigt sich, dass für die Schmelzpunkte eine sehr regelmässige Curve (flache Hyperbel) entsteht, welche Fig. 21 veranschaulicht. Dass die Erstarrungspunkte etwas weniger genau sind, kann nicht Wunder nehmen, aber auch hier ist die der obigen parallele Curve ganz unverkennbar. Lunge stellte aus diesen Resultaten folgende Tabelle für die Bestimmung des Gehalts an Parakresol in wasserfreiem Phenol auf, die jedoch in Anbetracht des Umstandes, dass die im Handel vorkommenden Gemische auch Ortho- und Meta-Kresol enthalten, wesentlich prinzipeller Natur und von beschränktem Nutzen ist:

[5]) Chem. Ind. 1885. S. 5.

Digitized by Google

Procente Phenol	Schmelzpunkt	Procente Phenol	Schmelzpunkt
100	+ 40,5 °	45	— 0,9 °
95	27,8	40	+ 1,2
90	23,9	35	3,5
85	20,3	30	6,7
80	16,7	25	12,4
75	12,6	20	16,2
70	8,6	15	20,8
65	4,7	10	25,9
60	0,75	5	28,5
55	— 2,5	0	30,5
50	— 2,5		

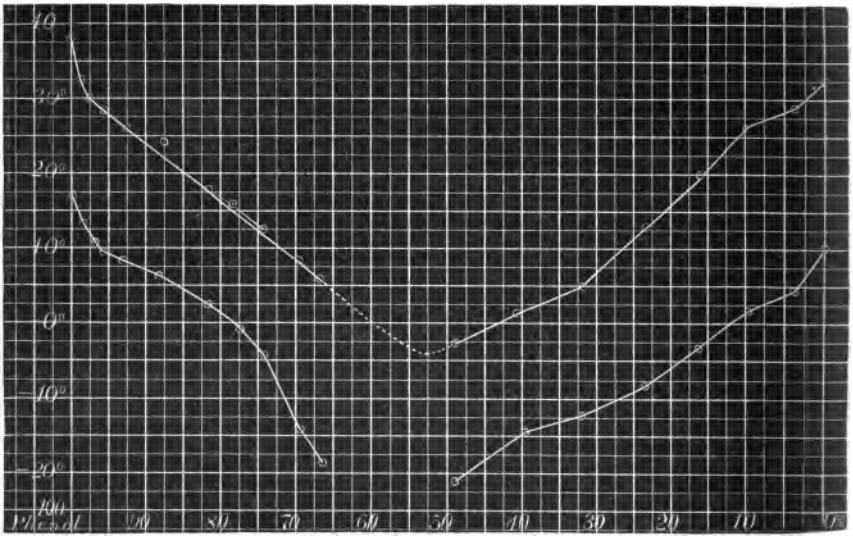


Fig. 21.

Es ist hieraus ersichtlich, das schon ein geringer Gehalt an Kresol den Schmelzpunkt ganz wesentlich herabzudrücken im Stande ist. Da anzunehmen ist, dass das Parakresol in Folge seiner grösseren Krystallisationsfähigkeit in vorwiegender Menge ein Begleiter der krystallisirten Carbolsäure ist, so wird man aus dem Schmelzpunkt der letzteren, wenn dieselbe absolut wasserfrei ist, einen Schluss ziehen können auf den Gehalt an Parakresol. Man ist also dadurch in den Stand gesetzt, seine weitere Reinigungsmethode darnach einzurichten.

Digitized by Google

7. Betriebsresultate und Produktionsverhältnisse.

Was zunächst das Ausbringen an roher Carbolsäure aus dem Theeröl anbelangt, so hängt dasselbe mit der Natur des Theers innig zusammen, und unterliegt je nach der Provenienz dieses letzteren ganz bedeutenden Schwankungen. Hier spielen die Natur der Steinkohlen, die Temperaturverhältnisse, bei denen die Vergasung derselben stattfand, sowie die Art und Weise, wie die letztere erfolgte, eine sehr grosse Rolle, nicht allein in Bezug auf die Quantität der sich bildenden Phenole, sondern auch hinsichtlich der Qualität derselben. Die complicirten Vorgänge, welche bei der trockenen Destillation gewisser organischer Körper stattfinden, gestatten leider keinen näheren Einblick in die Bildungsverhältnisse der Phenole, und was darüber bekannt geworden ist, beruht auf Vermuthungen, die zwar viel Wahrscheinlichkeit für sich haben, deren Zutreffen indessen noch nicht bewiesen worden ist.

Deutsche Gastheere enthalten im Durchschnitt nach einer Angabe von Häussermann[1]) 5 bis 6 Proc. Phenole. Für eine Reihe von anderen Theeren giebt Wurtz[2]) den Gehalt an Phenolen folgendermaassen an:

Theer von	Wigan-Cannel-Coal	14 Proc.
- -	Staffordshire Steinkohlen	9 -
- -	Newcastler -	5 -
- -	Boghead -	5 -
- -	gewissen Torfarten	15—20 -

Behrens[3]) hat beobachtet, dass im Koksofentheer eine bedeutende Menge von in Alkalien löslichen Körpern enthalten ist, dass unter diesen jedoch die eigentliche Carbolsäure in verschwindender Menge sich befindet. Eine Untersuchung des Koksofentheers von Gelsenkirchen hat Greiff[4]) das Resultat ergeben, dass derselbe in Leichtöl und Kreosotöl zusammen nur ungefähr 1,4 Proc. Phenole enthält; ich habe ferner gefunden, dass an diesem Gehalt die Carbol-

[1]) Die Ind. der Theerfarbstoffe S. 17.
[2]) Dict. de Chim. Bd. II S. 820.
[3]) Dingl. Polyt. Journ. CCVIII S. 362.
[4]) Nov. 1882. Schultz, Chem. des Steinkohlentheers. II. Aufl. S. 45.

Digitized by Google

säure ebenfalls nur in untergeordneter Weise betheiligt ist. So viel scheint aus meinen Untersuchungen der Gastheere verschiedenster Abstammung hervorzugehen, dass diejenigen aus Privatgasanstalten, wo die Steinkohlen nicht so sehr ausgenützt werden, eine Rohcarbolsäure liefern, welche relativ am meisten wirkliche Carbolsäure enthält. In Bezug auf Koksofentheer berichtet ferner Dixon[5]), dass derjenige der Simon-Carvès-Oefen in Pease bei Crook in der Grafschaft Durham hinsichtlich der Ausbeute an Phenol dem besten in London erzeugten Gastheer gleichkommt.

Ein phenolähnliches Gemenge, welches Watson Smith aus Hochofenteer ausgezogen hatte, enthielt nur 1,33% wahres bei 182° siedendes Phenol, während die Theersäuren von Lancashire-Kohlentheer ungefähr 65% krystallisirbare Carbolsäure liefern. Die Fraktion, welche die Kresole (Kresylsäure) enthalten sollten, betrug nur 4,5% von den gesammten phenolähnlichen Körpern. Die nächste Fraktion, zwischen 210 und 230° siedend, bestand wahrscheinlich aus Phlorol (Gemenge aus den Xylenolen C_8H_9OH) und Kreosol. Ein grosser Theil siedete oberhalb 230°, erfordert aber noch weitere Untersuchung. Die über 360° siedende Fraktion gab bei geeigneter Behandlung unbeständige Farbstoffe, die wahrscheinlich der Eupittonsäure nahe stehen, welche man aus Holztheer gewonnen hat.

Nach Jul. Rütgers[6]) erzielt man aus dem Steinkohlentheer in dessen Fabriken folgende Ausbeuten:

krystallisirte Carbolsäure	0,2 Proc.
Kresol etc.	0,3 -

Dieses Rendement kann sich indessen lediglich nur auf die Verarbeitung des Leichtöls beziehen, während bei den vorhergehenden Angaben die Resultate offenbar auf Leichtöl und Schweröl zusammengenommen Bezug haben.

Stohmann[7]) theilt mit, dass bei einer fabrikmässigen Verarbeitung süddeutscher Steinkohlentheere folgendes Ergebniss erhalten wurde:

---

[5]) Stahl und Eisen 1883 S. 560. Schultz, Chem. des Steinkohlentheers. II. Aufl. S. 45.

[6]) Chem. Ind. 1879. S. 282. Wagner's Jahresber. 1879. S. 1001. Dingl. Polyt. Journ. CCXXXVI S. 45.

[7]) Muspratt-Stohmann, Encyclop. Handb. der Chemie. III. Aufl. 6. Bd. S. 1184.

Digitized by Google

krystallisirte Carbolsäure 0,33 Proc.
flüssige Carbolsäure mit wenig Kresylsäure 0,48 -
flüssige Kresylsäure mit wenig Carbolsäure (aus Kreosotöl) 3,2 -

Auf das Oelgewicht bezogen, erhielt Watson-Smith[8]) aus Leichtöl oder Carbolöl etwa 5 Proc. rohe Carbolsäure. Der Theer, woraus die Oele resultirten, stammte aus Manchester. Schultz[9]) giebt den Gehalt des Mittelöls an roher Carbolsäure zu 20 bis 25 Proc. an; ebenso Behrens[10]), ohne indessen weitere Mittheilungen über das Ausbringen an reinen Produkten zu machen. Aus süddeutschen Steinkohlentheeren erzielte ich immer ein Leichtöl, welches einen Gehalt von 15 bis 25 Proc. Theersäuren zeigte. Bei der Destillation dieser letzteren gingen in der Regel ca. 70 Proc. vom Siedepunkt 170—200° über, und von diesen 70 Proc. liessen sich in der Regel 30 bis 35 in krystallisirter Form gewinnen, so dass sich die Verarbeitungszahlen folgendermaassen stellen: 100 kg Leichtöl ergaben durchschnittlich 20 kg Rohcarbolsäure, welche bei der ersten Destillation ca. 14 kg reines Produkt vom Siedepunkt 180 bis 210° und 6 kg zum Kreosot wandernden Rückstand lieferte; bei der fraktionirten Destillation und Krystallisation resultirten aus dem reinen Produkt 5 bis 6 kg krystallisirte Carbolsäure und 8 bis 9 kg flüssige Carbolsäure, resp. Kresylsäure. Der von mir verarbeitete Theer lieferte im Durchschnitt zwischen 5 und 6 Proc. rektificirtes Leichtöl vom spec. Gew. 0,975 bis 0,980, so dass sich die Ausbeute an reinen Produkten aus demselben wie folgt stellt:

krystallisirte Carbolsäure vom Schmelzpunkt 38° 0,3 Proc.
flüssige Carbolsäure, resp. Kresylsäure 0,5 -

Beim grossen Fabrikbetrieb wurden nach Stohmann bei der Verarbeitung verschiedener Oele folgende Ausbeuten aus den daraus resultirenden Rohsäuren erhalten:

No. 1. Rohcarbolsäure aus leichtem Theeröl süddeutscher Steinkohlentheere, erhalten durch Behandlung desselben mit Natronlauge und Zersetzen der Phenolnatronlösung mit Schwefelsäure, gab von hier ab

[8]) Lunge, Ind. der Steinkohlentheerdest. etc. S. 208.
[9]) Chem. des Steinkohlentheers. I. Aufl. S. 84.
[10]) Dingl. Polyt. Journ. CCVIII S. 366.

Digitized by Google

34,7 Proc. reine Produkte vom Siedepunkt 186°—203° und zwar
13,1 - krystallisirte Carbolsäure,
21,6 - flüssige Carbolsäure und Kresylsäure.

No. 2. Rohcarbolsäure aus schwerem Theeröl süddeutscher Steinkohlentheere wie bei No. 1 behandelt ergab
44,8 Proc. reines Produkt vom Siedepunkt 186°—203°, flüssig bleibend und hauptsächlich aus Kresylsäure bestehend.

No. 3. Rohcarbolsäure aus leichtem Theeröl und rohem Kreosotöl sächsischer Steinkohlentheere, behandelt wie oben, lieferte
33,1 Proc. reine Produkte vom Siedepunkte 186°—203° und zwar
13,9 - krystallisirte Carbolsäure und
19,2 - flüssige Carbol- und Kresylsäure.

No. 4. Rohcarbolsäure aus diversen leichten Theer- und Kreosotölen des Handels, wie oben behandelt, brachte aus
43,7 Proc. reine Produkte vom Siedepunkt 186°—203° und zwar
29,8 - krystallisirte und
13,9 - flüssige Carbolsäure.

No. 5. Rohcarbolsäure sächsischer, rheinischer und wiener Steinkohlentheere zeigte bei der Behandlung wie oben folgendes Ergebniss:
30,4 Proc. reine Produkte vom Siedepunkt 186°—203° und zwar
6,0 - krystallisirte und
24,4 - flüssige Carbolsäure.

No. 6. Rohcarbolsäure aus leichtem Theeröl süddeutschen Theers und Kreosotöl sächsischen Theers, wie oben behandelt, führte zu folgendem Resultat:
41 Proc. reine Produkte vom Siedepunkt 186°—203° und zwar
28 - krystallisirte und
13 - flüssige Carbolsäure.

Der beträchtliche Abgang der Rohcarbolsäure in den von Stohmann erwähnten Fällen bei der Herstellung der reinen Produkte erklärt sich aus dem Gehalt an Brandharzen, mechanisch bei gemengten Kohlenwasserstoffen, über 203° siedenden Theersäuren und Arbeitsverlust, welch' letzterer bei den vielfachen Operationen nicht unbeträchtlich ist.

Wie die vorhergehende Betrachtung ergiebt, zeigt sich eine weitgehende Verschiedenheit im Ausbringen von reiner Waare aus

Digitized by Google

den verschiedenen Rohprodukten; es ist dies lediglich eine Folge der ausserordentlichen Verschiedenheit der Theere, und es lassen sich in der Theerindustrie nach dieser Richtung hin aus diesem Grunde keine allgemeinen Gesichtspunkte aufstellen. Nach Lunge[11]) dürften von reiner Carbolsäure nicht mehr als 2 Proc. vom Theer zu bekommen sein, eine Zahl, die auch ich nach der Untersuchung und Verarbeitung der verschiedenartigsten Theere als die äusserste Grenze bezeichnen möchte.

Was die Produktionsverhältnisse an Carbolsäure betrifft, so liegen mir darüber leider keine direkten Zahlen vor. Vergleichsweise können zur Beurtheilung derselben die Angaben über die Ein- und Ausfuhr in verschiedenen Ländern dienen. Nach den statistischen Erhebungen stellt sich die Ein- und Ausfuhr für das deutsche Zollgebiet in den Jahren 1880 bis 1886 folgendermaassen:

Jahr	Einfuhr kg	Ausfuhr kg
1880	797,200	797,500
1881	999,600	512,200
1882	1079,100	386,700
1883	810,700	471,200
1884	969,400	961,100
1885	725,100	820,800
1886	798,100	818,900

Aus England allein wurden in das deutsche Zollgebiet im Jahre 1886 importirt 735,300 kg.

Die Ein- und Ausfuhr für das österreichisch-ungarische Zollgebiet betrug im Jahre 1886 in kg:

	Einfuhr	Ausfuhr
Rohe Carbolsäure .	139,100	49,500
Krystallisirte Carbolsäure	24,300	3,300

In den Vereinigten Staaten von Nordamerika wurden eingeführt Carbolsäure für medicinische Zwecke, also krystallisirte, und flüssige für Desinfektion:

[11]) Ind. der Steinkohlentheerdest. etc. S. 216.

Digitized by Google

1872	1873	1874	1875	1876	1877
?	201,276	70,132	58,071	52,987	62,637
		im Werthe von:			
$	$	$	$	$	$
30,620	47,650	35,231	27,046	23,385	25,378

Der Werth der deutschen Einfuhr im Jahre 1886 betrug rund 1 Million Mark, der der Ausfuhr dagegen 900,000 Mark.

Nach den Berichten der japanischen Zollämter wurden importirt in Japan im Jahre

1885	1886
Pfd.	Pfd.
31,998	185,440.

Die Preise, welche für die Carbolsäure bezahlt werden, sind natürlich mit dem Bekanntwerden der Fabrikationsweise namentlich der reinen, krystallisirten Waare, mehr und mehr zurückgegangen, unterliegen indessen auch jetzt noch sehr bedeutenden Schwankungen, je nachdem in Folge von Epidemien etc. Bedarf vorhanden ist, oder in Folge besonders günstiger Gesundheitsverhältnisse wenig Nachfrage besteht. In folgender Tabelle habe ich die Preise für die diversen Sorten von Carbolsäure nach Preiscouranten renommirter Fabriken, soweit sie mir zugänglich waren, zusammengestellt. Darnach kosteten:

im Jahr	krystallis. Carbolsäure		flüssige Carbolsäure	
	chem. rein per 100 kg	techn. rein per 100 kg	wasserhell per 100 kg	roh, dunkel per 100 kg
	ℳ.	ℳ.	ℳ.	ℳ.
1860	3300	—	900	—
1866	2400	—	—	—
1872	—	—	116	54
1879 von	200	190	180	62
bis	210	200	190	67
1880 von	205	190	180	62
bis	225	210	180	62
1881 von	190	170	160	56
bis	210	195	175	62

Digitized by Google

im Jahr	krystallis. Carbolsäure		flüssige Carbolsäure	
	chem. rein per 100 kg	techn. rein per 100 kg	wasserhell per 100 kg	roh, dunkel per 100 kg
	ℳ	ℳ	ℳ	ℳ
1882 von	170	145	135	56
bis	190	170	160	56
1883 von	130	120	115	50
bis	230	145	130	60
1884 von	130	120	115	45
bis	210	150	145	75
1885 von	140	130	125	60
bis	230	195	190	60
1886 von	150	140	135	45
bis	200	165	160	45
1887	400	370	350	45

Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, dass die Carbolsäure dem Beispiel, welches ihr von allen Chemikalien, insonderheit aber den Produkten der Anilinfarbenfabrikation gegeben worden ist, im Allgemeinen hinsichtlich der Preisreduktion gefolgt ist. Es ist dies in dem vorliegenden Falle aber weniger eine Folge der Ueberproduktion, als vielmehr der Verbesserung der Methoden, welche für die Reindarstellung der Carbolsäure in Aufnahme gekommen sind. Dieser Umstand spricht sich noch besonders deutlich in den Zahlen der vorstehenden Tabelle aus; während nämlich die Preise für die krystallisirte Waare eine ungeheuere Reduktion erfahren haben, sind die für rohe oder flüssige Säure in weit geringerem Maasse erniedrigt worden.

Digitized by Google

Eigenschaften, Verhalten und Anwendung der Carbolsäure.

1. Eigenschaften und Verhalten.

Die Carbolsäure bildet im Zustand der Reinheit lange, weisse Krystallnadeln des rhombischen Systems; ihr Schmelzpunkt liegt bei 42° und sie siedet constant bei 182° (Lowe). Das geschmolzene Phenol bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche ohne Einfluss auf den polarisirten Lichtstrahl ist. Ein geringer Gehalt an Feuchtigkeit und höheren Homologen alterirt sowohl den Schmelzpunkt als auch den Siedepunkt ganz bedeutend, woraus sich die Differenzen erklären, die von verschiedenen Forschern gefunden wurden. So geben an

	Schmelzpunkt:	Siedepunkt:
Runge	über 15°	197,5°
Laurent . . .	34—35°	187—188°
Ladenburg .	38—40°	182,3°
Adrieenz . .	37,8°	183,3—184,1°
Hamberg . .	40—41°	180—180,5°
H. Kopp . .		188,3°
Hager	40°	187°
Lowe	42°	182°

Das Phenol zeigt nach H. Barnouvin[1]) die Erscheinung des Ueberschmelzens, so dass geschmolzene Carbolsäure oft längere Zeit stehen kann, ohne zu erstarren; eine Erschütterung oder das Hineinwerfen eines Krystalls bringt dann plötzlich die ganze Masse zur Krystallisation.

Beim Schmelzen des Phenols findet bedeutende Contraktion statt. Auch der Erstarrungspunkt wechselt je nach der Reinheit des Phe-

[1]) Rép. pharm. XXXVI S. 350. Chemikerztg. 1880 S. 571. Staedel's Jahresber. 1880 S. 266.

Digitized by Google

nols. Adrieenz fand denselben zu 34,3°, Hamberg[2]) zu 39°; über den Einfluss eines Gehalts an Kresolen hat Lunge eine Arbeit geliefert, die wir weiter vorn bereits besprochen haben. Unter einem Druck von 40 mm siedet das Phenol nach W. Körner[3]) constant bei 102°.

Das specifische Gewicht des Phenols ist

bei 0° 1,084
„ 18° 1,065 (Laurent)
„ 32,9° 1,0597 (Limpricht)[4])
„ 46° 1,0561
„ 56° 1,0469 } (Ladenburg);

seine Ausdehnung für die Temperatur t und den Druck von 760 mm nach H. Kopp:

$$Vt = 1 + 0{,}0006744\,t + 0{,}000001721t^2 - 0{,}00000000050408\,t^3.$$

Adrieenz[5]) giebt über das spec. Gew. und das Volum des Phenols folgende Tabelle:

Temp.:	Spec. Gew.:	Volum:
40°	1,05433	1,01504
50°	1,04663	1,02259
60°	1,03804	1,03036
70°	1,02890	1,04028
80°	1,01950	1,04984
90°	1,01015	1,05951
100°	1,00116	1,06899.

Die Dampfdichte desselben ist durch v. Grabowski[6]) bestimmt worden und beträgt 3,230 (berechnet: 3,248) im Mittel aus neun

---

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. VI S. 751.

[3]) Ann. Chem. Pharm. CXXXVII S. 197. Zeitschr. f. Chemie 1866 S. 148. Journ. f. prakt. Chemie XCIX S. 139. Bull. soc. chim. [2] VI S. 49. Ann. chim. phys. [4] VIII S. 184. Liebig's Jahresber. 1866 S. 573.

[4]) Lehrb. der org. Chem. S. 701.

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. IV S. 443.

[6]) Wien. akad. Ber. LIII S. 84. Ann. Chem. Pharm. CXXXVIII S. 174. Zeitschr. f. Chem. 1866 S. 301. Journ. f. prakt. Chem. XCVII S. 122. Zeitschr. f. analyt. Chem. V S. 338. Liebig's Jahresber. 1866 S. 36.

Digitized by Google

Einzelbestimmungen. Im Aethylbenzoatdampf fanden V. und C. Meyer[7]) 3,38.

Das Phenol zieht beim Stehen an der Luft Wasser an und zerfliesst, besonders nicht ganz reines Produkt. Nach Allen[8]) bildet sich dabei zuerst ein Hydrat von der Formel C_6H_6O, H_2O, welches bei 17,2° schmilzt und welches jedenfalls identisch ist mit dem von Calvert beschriebenen, welches nach demselben die Zusammensetzung $2\,(C_6H_6O)\,.\,H_2O$ und den Schmelzpunkt 16° besitzt. Dieses Hydrat zieht dann weiter Feuchtigkeit an und verflüssigt sich schliesslich. Wie Allen weiter bestimmt hat, ist das Phenol im Stande, 27 Proc. Wasser aufzunehmen; diese Menge entspricht annähernd der Bildung eines Hydrats $C_6H_6O + 2H_2O$, welches 27,7 Proc. Wasser erfordert. Gegen die Annahme einer derartigen Verbindung spricht indessen der Umstand, dass man dieser Flüssigkeit durch Schütteln mit 4 Vol. Benzol das Phenol unter Abscheidung von Wasser wieder entziehen kann. Die Löslichkeit des Phenols in Wasser ist indessen nicht so bedeutend, wie man mit Rücksicht auf seine Zerfliesslichkeit anzunehmen berechtigt wäre. Bei gewöhnlicher Temperatur soll sich 1 Theil Phenol in 20 Theilen Wasser lösen; diese Angabe bezieht sich indessen, wie alle anderen von einer noch geringeren Löslichkeit, auf ein Phenol, welches nicht frei von Kresol ist, das, in Wasser bedeutend schwerer löslich, die Löslichkeit bedeutend herabdrückt. Nach Allen soll sich 1 Theil reines Phenol in 10,7 Theilen Wassers lösen; nach Hamberg in 15 Theilen bei 16 bis 17°. Diese letztere Angabe scheint die zuverlässigere zu sein, und sie bildet auch die Grundlage der Anforderungen, welche an reinstes Phenol im Handel gestellt werden. Die wässerige Lösung des Phenols zeigt nach Carl Schultz[9]) zwei constante Erstarrungspunkte, von denen einer bei — 1,7° C. liegt, der andere aber bei einer viel niedrigeren Temperatur.

Die Löslichkeit des Phenols in Wasser bei höherer Temperatur hat W. Alexejeff[10]) bestimmt. Nach demselben nimmt dieselbe gegen 80° rasch zu, so dass bei 84° beide Flüssigkeiten in jedem Verhältniss mischbar sind. Weiter theilt derselbe[11]) Näheres über

[7]) Ber. d. d. chem. Ges. XI S. 2258.
[8]) The Analyst III S. 319.
[9]) Pogg. Ann. CXXXVII S. 247. Liebig's Jahresber. 1869 S. 58.
[10]) Ber. d. d. chem. Ges. IX S. 1810.

Digitized by Google

die gegenseitige Löslichkeit von Phenol und Wasser mit. Wie aus nachstehenden Tabellen ersichtlich ist, folgt das Phenol der Hypothese von Dossios: die Löslichkeit wächst anfangs beinahe proportional der Temperaturerhöhung, später rascher, und bei 84° endlich tritt eine Mischbarkeit in jedem Verhältniss ein.

Gehalt an C_6H_6O in 100 Theilen der Lösung	3,75	4,83	4,85	5,13	5,27	5,36	6,19	7,33	8,03	9,83	11,83
Temperatur	trübt sich nicht bei −10°	+11	+12	+25	+26	+35	+45	+58	+59	+72	+77
Gehalt an C_6H_6O in 100 Theilen der Lösung	13,78	17,3	17,97	18,78	20,05	23,77	24,12	33,23	37,39	40,01	
Temperatur	+80	+82	+83	+83	+84	+84	+84	+84	+84	+84	

Für die Löslichkeit von Wasser in Phenol ergiebt sich aus seinen weiteren Versuchen folgende Tabelle:

Gehalt an Wasser in 100 Theilen der Lösung	16,38	19,85	20,92	23,3	26,75	26,93	31,99	34,44	
Temperatur	trübt sich nicht bei −10°		−5°	+9°	+32	+43	+53	+60	
Gehalt an Wasser in 100 Theilen der Lösung	34,77	35,10	40,72	47,54	49,52	59,85	59,99	66,67	76,23
Temperatur	+61	+62	+71	+78	+80	+84	+84	+84	+84

[11]) Ber. d. d. chem. Ges. X S. 410.

Digitized by Google

Alexejeff[12]) hat ferner gefunden, dass die molekulare Spannung von Phenol und Wasser mit steigender Temperatur abnimmt, so dass sie bei 84°, wo beide Flüssigkeiten in jedem Verhältniss mischbar sind, vollständig verschwindet.

Die wässerige Lösung der Carbolsäure ist ohne Einfluss auf blaues Lackmuspapier, und es kann ihr durch Schütteln mit Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Aether die Carbolsäure wieder vollständig entzogen werden. Nach Fudakowski[13]) hat die wässerige Lösung des Phenols die Eigenschaft, beim langsamen Verdunsten im geschlossenen Raum den Sauerstoff der Luft zu activiren, so dass er Jodkaliumstärkepapier bläut.

Ausser in den genannten Flüssigkeiten ist das Phenol noch leicht löslich in Olivenöl und Glycerin, schwerer in kalter Petroleumessenz, welche in Folge dessen mit Vortheil zum Umkrystallisiren benutzt werden kann.

Schweissinger[14]) macht darüber folgende Angaben:

Die Löslichkeit der Carbolsäure in Benzin ist sehr gering bei normaler Temperatur, steigt indess rasch mit der Temperatur. 1 Th. Carbolsäure löst sich in 1 Th. Benzin bei 43° C., in 2 Th. Benzin bei 42°, in 3 Th. bei 41°, in 4 Th. bei 39°, in 5 Th. bei 37°, in 6 Th. bei 35°, in 7 Th. bei 32°, in 8 Th. bei 29°, in 9 Th. bei 27°, in 10 Th. bei 25°, in 15 Th. bei 23°, in 20 Th. bei 21°, in 30 Th. bei 19°, in 40 Th. bei 16°.

Auch die Löslichkeit derselben im Paraffinum liquidum wurde von demselben geprüft und folgende Verhältnisse gefunden:

Ein Theil Carbolsäure löst sich in 20 Th. Paraff. liquid. bei 44° C., in 30 Th. Paraff. liquid. bei 32° C., in 40 Th. bei 24°, in 50 Th. bei 20°, in 60 Th. bei 17°. Durch einen geringen Zusatz von absolutem Alkohol wird die Löslichkeit etwas erhöht, so dass, wenn auf 1 Gewichtstheil Carbolsäure 0,5 Th. Alkohol vorhanden sind, folgende Löslichkeit stattfindet: 1 Th. Carbolsäure löst sich in 20 Th. Paraffin. liquid. bei 40° C., in 30 Th. bei 30°, in 40 Th. bei 21°, in 50 Th. bei 17°. Grösseren Zusatz von Alkohol verträgt die Mischung nicht, da sich derselbe in Tropfen zu Boden senkt.

---

[12]) Ber. d. d. chem. Ges. XII S. 2172.
[13]) Ber. d. d. chem. Ges. VI S. 109.
[14]) Pharm. Ztg. 1885 XXX S. 259.

Digitized by Google

Unter Carbolsäure ist absolutes Phenol, unter Benzin Petroleumbenzin vom spec. Gew. 0,659 und unter Paraffinum liquid. das Präparat der Pharmacopöe zu verstehen.

Das Phenollöst sich ferner in 2 Vol. Ammoniak von 0,96 spec. Gew. zu einer klaren Flüssigkeit, die bei 17 bis 18° milchig wird; die Löslichkeit in den caustischen Alkalien und alkalischen Erden haben wir bereits früher kennen gelernt. Auch Essigsäure löst das Phenol sehr leicht auf.

Auffallend ist das Verhalten des Phenols zu Lösungen von kohlensauren Alkalien; nach Runge vermag es als schwache Säure Kohlensäure nicht auszutreiben, eine Ansicht, die bislang allgemeine Gültigkeit hatte. Vor Kurzem hat aber Baumann[15]) den Beweis geliefert, dass die Beobachtung Runge's eine irrige war und dass das Phenol wässerige Lösungen von Alkalicarbonaten in der Siedhitze unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung von Phenolaten zersetzt. Dies ist eine weitere charakteristische Reaktion, welche das Phenol in seinem Verhalten von den normalen Alkoholen der Fettreihe unterscheidet.

Die Carbolsäure ihrerseits vermag eine Reihe von Stoffen zu lösen, indem sie damit sich theilweise zu neuen Verbindungen vereinigt oder dieselben unverändert lässt. So löst sich Schwefel darin beim Erwärmen mit gelber Farbe auf und die gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse von unverändertem Phenol und Schwefel; aus einer weniger gesättigten Lösung krystallisirt der Schwefel beim Erkalten in rhomboidalen Octaedern.

Cossa[16]) fand, dass 100 Th. Carbolsäure beim Sieden 16,35 Th. Schwefel zu lösen vermögen.

Auch Phosphor ist etwas löslich in Carbolsäure und erzeugt damit ein im Dunkeln leuchtendes Oel. Jod wird mit brauner Farbe gelöst, ohne dass Einwirkung erfolgt; Brom und Chlor dagegen wirken heftig ein und erzeugen substituirte Phenole. Die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden oder deren Amalgame entwickeln beim Zusammentreffen mit trockenem, geschmolzenem Phenol lebhaft Wasserstoff, unter Bildung von Phenolaten, welche identisch sind mit den durch Auflösen von Phenol in Alkalien oder alkalischen Erden erhältlichen. Das Phenol löst den Indigo in geringen Mengen mit

---

[15]) Ber. d. d. chem. Ges. X S. 686.

[16]) Ber. d. d. chem. Ges. I S. 138. Wagner's Jahresber. 1861 S. 161.

Digitized by Google

blauer Farbe, welche aber beim längeren Stehen am Licht verschwindet. Kautschuk wird von demselben nicht verändert, weder gelöst, noch quillt er darin auf. Bernstein löst sich schwer in Carbolsäure, leicht und vollkommen dagegen lösen sich Colophonium und andere Harze; dieselben scheiden sich auch auf Zusatz von Alkohol aus diesen Lösungen nicht aus. Man hat gehofft, von dieser Eigenschaft in der Lackfabrikation Anwendung machen zu können, musste aber davon absehen, weil die gelösten Harze nach dem Verdunsten des Alkohols in schmieriger, klebriger Form zurückbleiben.

Angezündet verbrennt die Carbolsäure mit gelber, stark russender Flamme. Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr zerfällt der Phenoldampf[17]) in Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren und Wasser. Was das Verhalten der Carbolsäure zu Oxydationsmitteln anlangt, so hat man, obwohl mancherlei Veränderungen bekannt sind, welche sich nur auf Oxydation derselben deuten lassen, lange Zeit geglaubt, dass es keine eigentlichen Oxydationsprodukte des Phenols gebe, ja man führte dies als wesentlichen Unterschied von den Alkoholen der Fettreihe an. Wichelhaus[18]) hat aber gezeigt, dass man aus Phenol durch Oxydation mit Chromsäure Phenochinon erhält. Schon früher hatte Tollens[19]) gefunden, dass eine wässrige Lösung von übermangansaurem Kali durch Phenol unter Entwickelung von Kohlensäure entfärbt wird, und dass sich bei dieser Oxydation ausser letzterer nur noch Oxalsäure bildet. Bei der Einwirkung von Chromylchlorid auf Phenol erhielt Carstanjen[20]) Di- und Trichlorchinon; Etard[21]) dagegen hat dabei die Bildung von Hydrochinonäther beobachtet. Laurent hat gefunden, dass Phenol, auf Bleihyperoxyd getröpfelt, Wärmeentwicklung und Zischen bewirkt, und dass sich der Reaktionsmasse durch Kochen mit Wasser eine bleihaltige Materie entziehen lasse. Ueber die Natur der letzteren macht er keinerlei Angaben.

---

[17]) Kramers, Ann. Chem. CLXXXIX S. 129.

[18]) Ber. d. d. chem. Ges. V S. 249 und 846. Vergl. auch Schiff, Ber. d. d. chem. Ges. VII S. 360 Fussnote.

[19]) Zeitschr. f. Chem. 1868 S. 715. Compt. rend. LXVII S. 517.

[20]) Journ. f. pr. Chem. [2] II S. 82. Chem. Centralblatt 1870 S. 507. Liebig's Jahresber. 1870. S. 541.

[21]) Ber. d. d. chem. Ges. X S. 496.

Digitized by Google

Die Wirkung von Bleioxyd auf Phenol ist von Graebe[22]), sowie Behr und van Dorp[23]) studirt und dabei die Bildung von Diphenylenoxyd, $C_6H_4 - O - C_6H_4$, constatirt worden. Das Phenol wird ferner durch Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart einer Eisenlösung oxydirt; nach Martinon[24]) bildet sich dabei als Hauptprodukt Brenzcatechin. In alkalischer Lösung wird das Phenol, wie M. Siegfried[25]) gefunden hat, schon in der Kälte durch Nitrobenzol zu Oxalsäure und Kohlensäure oxydirt, während das Nitrobenzol selbst zu Azobenzol reducirt wird. Bei der Oxydation in Gegenwart von Körpern, welche Methankohlenstoff liefern können, zugleich mit freien Säuren, entsteht Rosolsäure, $C_{19}H_{14}O_3$; auf dieser Reaktion beruht die Fabrikation des Corallins aus Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure; nach Lunge[26]) vielleicht aber auch die Rothfärbung des unreinen Phenols, wobei das Kresol, $C_6H_4 . CH_3 . OH$, den Methankohlenstoff durch seine Methylgruppe liefert.

Durch Reduktionsmittel wird dem Phenol Sauerstoff entzogen, indem sich Kohlenwasserstoff bildet. Leitet man nach A. Baeyer[27]) Phenoldampf über glühenden Zinkstaub, so wird es zu Benzol reducirt. Diese für die Phenole ganz allgemeine Reaktion ist für die Entwicklung der Theerfarben-Industrie von eminenter Bedeutung geworden, da sie zur Entdeckung des künstlichen Alizarins geführt hat. Aehnlich verhält sich nach Berthelot[28]) Jodwasserstoffsäure; unter Abscheidung von Kohle konnte er die Bildung von Benzol und Propylwasserstoff beobachten. Bei der Destillation von Phenol mit P_2S_5 werden ausser Thiophenol, Benzol, Phenylsulfid und Diphenylen-

[22]) Ber. d. d. chem. Ges. VII S. 397.

[23]) Ibid. VII S. 398.

[24]) Bull. soc. chim. XLIII S. 155–158. Ber. d. d. chem. Ges. XVIII Ref. S. 379.

[25]) Journ. f. prakt. Chem. XXXI S. 542. Ber. d. d. chem. Ges. XVIII Ref. S. 504.

[26]) Ind. der Steinkohlentheerdest. etc. S. 60.

[27]) Berl. acad. Ber. 1866 S. 527. Zeitschr. f. Chem. 1867 S. 90. Journ. f. prakt. Chem. C S. 46. Ann. Chem. Pharm. CXL S. 295. Chem. Centralbl. 1866 S. 1072. Ann. chim. phys. [4] X 483. Instit. 1867 S. 95.

[28]) Compt. rend. LXIV S. 710. 760. 786. 829. Bull. soc. chim. [2] VII S. 53 und [2] IX S. 8, 91, 178, 265 u. f. Journ. f. prakt. Chem. CIV S. 301. Chem. Centralbl. 1867 S. 801 und 1014. Zeitschr. f. Chem. 1867 S. 213 und 310. Liebig's Jahresber. 1867 S. 346.

Digitized by Google

sulfid erhalten. Graebe[29]), welcher diese Beobachtung gemacht hat, nimmt an, dass die letzteren drei Körper Zersetzungsprodukte des ersten sind.

Wasserentziehende Mittel spalten bei höherer Temperatur aus der Carbolsäure Wasser ab unter Bildung von Condensationsprodukten. Maicopar[30]) will bei der Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure, P_2O_5, auf Phenol das Auftreten von Benzol neben andern Körpern beobachtet haben. Rembold[31]) hat indessen gezeigt, dass sich beim Eintragen von P_2O_5 in geschmolzenes Phenol Mono- und Diphenylphosphorsäure bilden, so dass man das Auftreten von Benzol nach Maicopar wohl einer Zersetzung zuschreiben kann. Nach Laurent's[32]) Angabe kann man indessen Phenol unzersetzt über Phosphorsäureanhydrid destilliren. Nach Merz und Weith[33]) entsteht bei der Einwirkung von geschmolzenem Chlorzink auf Phenol Diphenyläther, $C_6H_5 - O - C_6H_5$. Lässt man nach denselben 1 Theil Chloraluminium auf 2 Th. Phenol in der Wärme einwirken, so bilden sich Benzol, Phenyläther und Methylendiphenylenoxyd, $CH_2(C_6H_4)_2 . O$. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Essigsäure entsteht hierbei, wie Rasinsky[34]) gefunden hat, Phenacetolin, $C_{16}H_{12}O_2$.

Die caustischen Alkalien wirken in verschiedener Weise auf das Phenol ein. Beim Schmelzen mit Kali entstehen nach Barth und Schröder[35]) Salicylsäure, m-Oxybenzoesäure und 2 isomere Diphenole $C_{12}H_8(OH)_2$; beim Schmelzen mit Natron dagegen bilden sich nach denselben[36]) Brenzkatechin, Resorcin und Phloroglucin. Durch Ammoniak wird es nach Merz und Weith[37]) vermittelst dessen

---

[29]) Ann. Chem. Pharm. CLXXIX S. 179. Vergl. auch A. Geuther, Ann. Chem. Pharm. CCXXI S. 55—59. Ber. d. d. chem. Ges. XVI S. 2767.

[30]) Ber. d. d. chem. Ges. VI S. 564.

[31]) Zeitschr. f. Chem. 1866 S. 651.

[32]) Ber. d. d. chem. Ges. XIV S. 187. Staedel's Jahresber. 1881 S. 267.

[33]) Ber. d. d. chem. Ges. XIV S. 191.

[34]) Ber. d. d. chem. Ges. XV. S. 2907. Journ. f. prakt. Chemie N. F. XXVI S. 53.

[35]) Ber. d. d. chem. Ges. XI S. 1322.

[36]) Ber. d. d. chem. Ges. XII S. 417.

[37]) Ber. d. d. chem. Ges. XIII S. 1299.

Digitized by Google

Chlorzinkverbindung bei 280—300° in Anilin umgewandelt; gleichzeitig entstehen dabei noch Diphenylamin und Phenyläther, ersteres durch Einwirkung von schon gebildetem Anilin auf noch vorhandenes Phenol, letzteres durch wasserentziehende Wirkung des Chloraluminiums auf das Phenol.

Chlor und Brom wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das Phenol ein unter Bildung von Mono-, Di- und Trisubstitutionsprodukten; bei durchgreifender Chlorirung in Gegenwart von Chlor- oder Bromüberträgern entstehen Tetra- und Pentachlorprodukte[38]). Benedikt[39]) hat bei überschüssigem Brom in wässeriger Lösung die Bildung von Tribromphenolbrom, $C_6H_2Br_3.OBr$, beobachtet. Fünffachchlorphosphor oder Fünffachbromphosphor erzeugen Monobrom- und Monochlorbenzol neben Phosphorsäurestern. Phosphoroxychlorid liefert nach Jacobsen[40]) die Chloride $(C_6H_5O)_2P.O.Cl$ und $(P_6H_5O)P.O.Cl_2$.

Bei der Einwirkung von SCl_2 auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Phenol entsteht nach Tassinari[41])

$$S\begin{matrix}-C_6H_4.OH\\-C_6H_4.OH.\end{matrix}$$

Durch Sulfuryloxychlorid wird der Phenoläther der Schwefelsäure

$$SO_2\begin{matrix}-OC_6H_5\\-OC_6H_5\end{matrix}$$

gebildet (Orlowsky)[42]).

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Phenol unter Erwärmung, indem sich fast ausschliesslich Orthophenolsulfosäure,

$$C_6H_4\begin{matrix}-OH\\-SO_3H\end{matrix}$$

bildet; bei höherer Temperatur geht dieselbe in die Parasäure über; beide Säuren lassen sich durch Umkrystallisiren des Kalisalzes trennen. Die isomere Phenolschwefelsäure, $C_6H_5-O-SO_3$, erhielt Baumann[43]) in Form ihres Kalisalzes beim Digeriren eines Gemischs von 100 Th. Phenol, 60 Th. Kalihydrat und 80—90 Th. Wasser während 8—10 Stunden mit 125 Th. Kaliumpyrosulfat. Durch Ein-

[38]) Ruoff. Inaugural-Diss.
[39]) Ann. Chem. CIC S. 127.
[40]) Ber. d. d. chem. Ges. VIII S. 1310 u. 1521.
[41]) Gazz. chim. 1887 S. 83 u. 90.
[42]) Ber. d. d. chem. Ges. VIII S. 334.
[43]) Ber. d. d. chem. Ges. IX S. 54, 1389 u. 1715. Desgl. XI S. 1907.

Digitized by Google

wirkung von rauchender Schwefelsäure auf das Phenol bildet sich nach Annaheim[44]) Phenoltrisulfosäure.

Gasförmige schweflige Säure wird nach A. Hölzer[45]) von trockenem Phenol absorbirt, indem sich ein bei 140° siedendes Oel bildet, das beim Erkalten zu grossen, rhombischen Tafeln erstarrt. Dieselben schmelzen bei 25—30°, verlieren an der Luft und im Kohlensäurestrom die schweflige Säure und sind ein Additionsprodukt von 1 Mol. schwefliger Säure mit 4 oder 5 Mol. Phenol.

Carbolsäure vereinigt sich auch unter gewissen Umständen mit Kohlensäureanhydrid, wie A. Klepl[46]) nachgewiesen hat, zu einer sehr unbeständigen Verbindung. Erhitzt man nämlich Salicylsäure im geschlossenen Rohr auf 260°, so spaltet sie sich glatt in Phenol und Kohlensäure; beim Erkalten vereinigen sich beide zu Krystallen, welche den Kochsalzpyramiden mit treppenförmigen Wänden gleichen. Sie schmelzen bei 57°, zerfallen an der Luft oder beim Uebergiessen mit Wasser, Alkohol oder Aether in ihre Componenten.

Die niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs wirken gleichfalls lebhaft auf das Phenol ein. Wie Weselsky[47]) gefunden hat, werden die Dämpfe der salpetrigen Säure in der Kälte von Phenol verschluckt, indem sich glatt salpetersaures Diazophenol bildet. Beim Sättigen von Phenol mit Untersalpetersäureanhydrid erhielt A. R. Leeds[48]) neben wenig kohligem Rückstand Pikrinsäure. Salpetersäure verwandelt das Phenol zuerst in zwei isomere Mononitroprodukte; nach M. Goldstein[49]) entsteht in der Kälte vorwiegend das Para-, bei höherer Temperatur dagegen das Orthoderivat. Im weiteren Verlauf der Einwirkung bilden sich dann Dinitroprodukte und als Endprodukt der Nitrirung ergiebt sich Pikrinsäure. Die Dämpfe von Königswasser (Chlornitroxyl N O Cl) werden von Phenol nicht unter Austritt von Salzsäure aufgenommen, sondern sie wirken nach einer Beobachtung von Bunge[50]) wie freies Chlor, indem sich $C_6H_2Cl_3 . OH$

---

[44]) Ber. d. d. chem. Ges. VI S. 1306.

[45]) Journ. f. pr. Chemie N. F. XXV S. 462. Ber. d. d. chem. Ges. XV S. 2249.

[46]) Journ. f. pr. Chemie. N. F. XXV S. 464.

[47]) Ber. d. d. chem. Ges. VIII S. 98.

[48]) Ber. d. d. chem. Ges. XIV S. 484.

[49]) Ber. d. d. chem. Ges. XI. S. 1943.

[50]) Ber. d. d. chem. Ges. IV S. 289.

Digitized by Google

bildet. Tilden[51]) fand jedoch, dass dieselben unter Bildung von Chinon und Chlorprodukten desselben zu Chlorammonium reducirt werden.

Unterchlorige Säure und deren Salzlösungen (Chlorkalk, Dianin[52]), erzeugen aus der Carbolsäure gechlorte Phenole, und zwar bildet Chlorkalk hauptsächlich Trichlorphenol in Form des Kalksalzes, während das Mono- und Dichlorderivat nur in untergeordneter Menge gebildet wird. Chlorsaures Kali und concentrirte Schwefelsäure erzeugen nach A. W. Hofmann[53]) als intermediäres Produkt Trichlorphenol und verwandeln es endlich in eine hellgelbe Krystallmasse von Chloranil.

Beim Einleiten von Cyansäuredämpfen in Phenol bildet sich nach Tuttle[54]) glatt Allophansäurephenylester:

$$C_6H_5.OH + 2\,CN.OH = C_8H_8N_2O_3,$$

welcher bei 150° wieder in Phenol und Cyanursäure zerfällt. In einer alkalischen Phenollösung erzeugt nach Tiemann und Reimer[55]) Tetrachlorkohlenstoff ein Gemenge von Salicylsäure und Paraoxybenzoesäure. Wendet man an Stelle des Chlorkohlenstoffs Chloroform an, so erhält man neben Rosolsäure und Orthoameisensäurephenylester, Ortho- und Paraoxybenzaldehyd. Methylenchlorid erzeugt bei derselben Reaktion Ortho- und wahrscheinlich auch Paraoxybenzylalkohol. Chlormethyl, Jodmethyl oder methylschwefelsaures Kali erzeugen mit Phenolkalium Anisol. Durch Chlorpikrin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid bildet sich nach Elbs[56]) Aurin.

Schwefelsaures Diazobenzol liefert in saurer Lösung mit Phenol direkt Phenyläther, in alkalischer dagegen Oxyazobenzol[57]). Durch Einwirkung von Alkoholen der Fettreihe auf das Phenol bei Gegenwart von Condensationsmitteln wie Chlorzink, Chlormagnesium etc. entstehen nach Liebmann[58]), Auer[59]) und Mazzara[60])

[51]) ibid. VII S. 1025.
[52]) Ber. d. d. chem. Ges. XIII S. 2403.
[53]) Ann. Pharm. LII S. 57.
[54]) Jahresber. f. Chemie 1857 S. 451.
[55]) Ber. d. d. chem. Ges. IX S. 1285.
[56]) Ber. d. d. chem. Ges. XVI S. 1275.
[57]) Kekulé u. Hidegh, Ber. d. d. chem. Ges. III S. 233.
[58]) Ber. d. d. chem. Ges. XIV S. 1842.
[59]) ibid. XVII S. 669.
[60]) ibid. XVI S. 242.

Digitized by Google

die entsprechenden Homologen des Phenols. Bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Phenol in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels bildet sich nach der Gleichung:

$$C_8H_4O_3 + 2\,C_6H_5.OH = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O$$

Phenolphtaleïn der erste Vertreter jener von A. Baeyer[61]) entdeckten Körperklasse der „Phtaleïne", welcher zwar als Farbstoff in Folge seiner Unechtheit keinen Werth besitzt, aber zur Entdeckung jener prächtigen Farbstoffe den Boden geebnet hat, die wir unter dem Namen „Eosine" kennen, und deren Entwicklung wir hauptsächlich den unermüdlichen Arbeiten von Caro verdanken.

Aehnliche Condensationsprodukte entstehen nach C. Reichl[62]) bei längerem Erhitzen von 2 Th. Phenol mit 2 Th. Glycerin und 3 Th. Schwefelsäure auf 120—130°; der entstehende Farbstoff, „Phenolglycereïn" genannt, ist wenig in Aether, leicht in Alkohol löslich, wird durch Alkalien roth gefärbt und bildet mit Baryt, Bleisalzen und Thonerde Lacke.

Unter dem Einfluss von Wechselströmen liefert das Phenol nach E. Drechsel[63]) Hydrophenoketon, $C_6H_{10}O$.

Die Carbolsäure ist von durchdringendem, nicht unangenehmem, kreosotartigem, entfernt an Campher erinnerndem Geruch, der den Gegenständen, welche damit in Berührung gekommen sind, längere Zeit anhaftet. Ueber die Intensität desselben hat Landolt[64]) sehr interessante Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, dass Wasser, welches auf 2800 Th. 1 Th. Carbolsäure enthält, noch deutlich deren Geruch zeigt; bei der doppelten Verdünnung ist dagegen jeder Geruch verschwunden. Nach Angaben der Bad. Anilin- und Sodafabrik besitzt übrigens die von ihr dargestellte synthetische, chemisch reine Carbolsäure einen nur schwachen, reinen Geruch, der nicht im Entferntesten an Theer erinnert und in einer 5 procentigen wässerigen Lösung bereits kaum mehr wahrzunehmen ist. Ihr Geschmack ist beissend und brennend und sie erzeugt Blasen auf der Zunge. Sie wirkt sehr ätzend auf die Haut, indem sie weisse, wie versengt aus-

---

[61]) Ber. d. d. chem. Ges. IV S. 457, 555, 658. Baeyer u. Caro. Ber. d. d. chem. Ges. VII S. 968. Baeyer, ibid. IX S. 1230. Ann. d. Chem. CCII S. 36.

[62]) Ber. d. d. chem. Ges. IX S. 1429.

[63]) Journ. pr. Chem. 1888 XXXVIII S. 65.

[64]) Ber. d. d. chem. Ges. IV S. 770.

Digitized by Google

sehende Flecke erzeugt, die alsbald braun werden und sich dann abschuppen. Als Gegenmittel für Carbolsäurebrandwunden wird Einreiben mit fetten Oelen und Alkohol empfohlen. Die Carbolsäure coagulirt Eiweiss und Leimlösung. Das Coagulum der ersteren wird durch einen Ueberschuss von Eiweiss wieder aufgelöst. Innerlich genommen wirkt sie als starkes Gift, indem sie einestheils die Schleimhäute zerstört, und anderntheils das Eiweiss zum Gerinnen bringt; auf das System scheint sie durch Paralyse der Nervencentren zu wirken. Hunde werden durch einige Tropfen unter heftigen Zuckungen in einer Viertelstunde getödtet[65]). Die wässerige Lösung der Carbolsäure macht Pflanzen schnell verwelken. Nach Allen[66]) ist die Wirkung selbst einer momentanen Berührung von starker Säure mit einer grösseren Oberfläche der unteren Körpertheile meist tödtlich, aber auf die Arme wirkt sie verhältnissmässig wenig ein. Beim Hantiren mit Carbolsäure ist daher grösste Vorsicht geboten. Die ätzende Wirkung der Carbolsäure ist nach Versuchen von P. Carles[67]) eine verschiedene, je nach der Natur des Lösungsmittels.

Versetzt man z. B. 30 gr reines neutrales Glycerin mit 5, 10, 20 und selbst 30 gr chemisch reiner Carbolsäure, so erhält man ein Gemisch, welches von der Epidermis der Hand und, in kleinen Dosen, selbst von den Schleimhäuten der Nase ziemlich lange vertragen wird, ohne dass man Beschwerden empfindet. War aber das Glycerin schon wasserhaltig, oder verdünnt man das Gemisch mit wenig Wasser, so wirkt das Gemisch ätzend und wird für die Schleimhäute und selbst für die Haut unerträglich. Die weitere Verfolgung dieser Erscheinung führte zu dem Resultate, dass die ätzenden Eigenschaften der reinen Carbolsäure durch Lösen in reinem Glycerin oder concentrirtem Alkohol beträchtlich vermindert werden, aber sofort wiederkehren, wenn man den Gemischen Wasser, selbst nur in geringer Menge, zusetzt. Bei Verbrennungen mit concentrirter Carbolsäure wird man dieselbe besser durch starken Alkohol als durch Wasser entfernen. Nach Guyot[68]) ist die Wirkung des Phenols um so lebhafter, je höher die Temperatur ist, bei der sie stattfindet.

---

[65]) Frerichs u. Wöhler, Ann. Pharm. LXV S. 344.
[66]) Lunge, Ind. der Steinkohlentheerdest. S. 58.
[67]) Journ. Pharm. Chim. 1889 XIX S. 425.
[68]) Comp. rend. LXX S. 134.

Digitized by Google

Die Carbolsäure tödtet die niederen Organismen oder verhindert deren Entwickelung und ist durch diese Eigenschaft das wichtigste Mittel zur Verhütung von Gährung und Fäulniss geworden; sie leistet bei der Desinfektion und der antiseptischen Wundbehandlung (Lister's Verband) die hervorragendsten Dienste.

2. Handelssorten der Carbolsäure.

Je nach dem Zustand ihrer Reinheit, oder ihrer besonderen Beschaffenheit führt die Carbolsäure verschiedene Bezeichnungen im Handel. Wir geben in Nachstehendem eine Zusammenstellung der gebräuchlichsten Marken mit einer kurzen Angabe über den Grad ihrer Reinheit und die Art ihrer Gewinnung.

1. Phenol absolutum in losen Krystallen; chemisch reine Carbolsäure, welche aus gereinigtem Phenol durch Umkrystallisiren aus Benzin gewonnen wird. Schmelzpunkt 38 bis 40°, oder 41,5°, in 13 Th. Wassers löslich, von angenehm aromatischem Geruch. Manchmal wird hierfür auch die direkt aus dem fraktionirten Rohphenol abgeschiedene Säure, mit Benzin abgewaschen gegeben. Erstere Sorte bleibt weiss, letztere färbt sich nach einiger Zeit roth.

2. Phenol absolutum gegossen; die vorige Marke, aber in geschmolzenem Zustand in Flaschen gefüllt; oder aber nach Calvert's Verfahren durch das Hydrat gereinigt. Schmelzpunkt in diesem Falle 41,5°.

3. Carbolsäure, cryst., chem. rein, doppelt destillirt; die aus den Destillaten der ersten Fraktionirung abgeschiedenen und trocken geschleuderten Krystalle einer nochmaligen Destillation unterworfen; Helm und Kühlschlange der Apparatur emaillirt, oder von edlem Metall. Schmelzpunkt ca. 38°, löslich in 15 bis 19 Th. Wassers; weissbleibend in ammoniak- und salpetersäurefreier Atmosphäre.

4. Carbolsäure, cryst., techn. rein; die erwähnten Krystalle nach dem Schleudern im emaillirten Kessel geschmolzen und in diesem Zustand direkt in die Versandgefässe gefüllt. Schmelzpunkt 35 bis 38°, in etwa 19 Th. Wasser löslich; Geruch nicht ganz tadellos; wird ohne Garantie für Weissbleiben verkauft.

5. Carbolsäure, flüssig, chem. rein, Pharm. Germ. II; Säure No. 3, durch Zusatz von Wasser verflüssigt.

6. Kreosot, wasserhell; bei Vermeidung von Eisen rektificirte Mutterlauge der ersten Krystallisation; bleibt nicht wasserhell,

Digitized by Google

sondern färbt sich meistens nach einiger Zeit mehr oder weniger roth; besteht aus etwa gleichen Theilen Phenol und Kresol.

7. Carbolsäure roh, Pharm. Germ. II.; 100 procentig, d. h. 100 Procent in concentrirter Natronlauge löslich, besteht aus dem von Carbolsäure völlig erschöpften Kresol in destillirter Form. Roth.

8. Carbolsäure roh, ordinär; 100 procentig, Kresole, nicht destillirt, von dunkler Farbe.

9. Carbolsäure roh, ordinär; 50 bis 60 procentig; Mischung von Rohkresol mit gleichen Theilen Kreosotöl; 25 bis 30 procentig, dessgleichen mit 3 Theilen Kreosotöl; 15 bis 20 procentig, rohes Kreosotöl.

Was die Verpackung der Waare anbelangt, so hängt dieselbe natürlich gänzlich von der Qualität und Beschaffenheit der letzteren ab. Vielfach wird die Carbolsäure in den Fabriken schon in die für den Detailverkauf bestimmten Gefässe eingefüllt; manche Abnehmer ziehen indessen vor, dies selbst zu thun und beziehen daher ihre Waare in grösseren Gebinden. Für ersteren Fall diene folgendes zur Danachachtung. Die reine Carbolsäure für medizinische Zwecke etc. wird in Glasflaschen mit Glas- oder Korkstöpsel verpackt. Der Inhalt derselben beträgt in der Regel $^1/_2$ kg, 1 kg und $2^1/_2$ kg; es ist nicht rathsam, sich grösserer Flaschen zu bedienen, wegen des leichteren Zerspringens der letzteren. Für Carbolsäure in losen Krystallen verwendet man weithalsige Flaschen und hat dabei zu beachten, dass dieselbe ein grösseres Volumen beansprucht, als die geschmolzene Säure; so erfordert $^1/_2$ kg Phenol in losen Krystallen eine $^3/_4$ Literflasche und 1 kg dementsprechend eine Flasche von $1^1/_2$ Liter Inhalt. Man hat die Flaschen in der Regel von verschiedener Farbe, weiss, gelbbraun oder blau. Für die feinsten Sorten, deren Weissbleiben feststeht, verwendet man gerne weisse Flaschen, für die anderen gefärbte. Dies hat hauptsächlich den Zweck, geringe Färbungen zu verdecken; von besonderem Einfluss auf die Haltbarkeit der Säure, wie man früher annahm, ist die Farbe der Flasche nicht. Die Flaschen werden in Kisten zu 20, 50 und 100 Stück verpackt.

Für den Bezug in grösseren Gebinden empfehlen sich starke Blechbüchsen mit Messingschrauben zum Verschluss, oder Trommeln von Zinkblech mit Holzbekleidung. Man hat dieselben in den verschiedensten Grössen von 10 kg bis zu 100 und mehr Kilo Inhalt. Bei besserer Verpackung wird die letztere immer besonders berechnet.

Digitized by Google

Nicht so bei den gewöhnlicheren Sorten von flüssiger Carbolsäure, welche in der Regel in Petroleumbarrels oder Korbflaschen versendet wird, und bei welcher meistentheils das Bruttogewicht für Netto berechnet wird. Bezüglich der weiteren Vorsichtsmaassregeln bei der Verpackung krystallisirter und flüssiger reiner Carbolsäure sei hier nochmals auf die gelegentlich der Besprechung des Rothwerdens der Carbolsäure gemachten Mittheilungen verwiesen.

3. Anwendung der Carbolsäure.

Die conservirenden Eigenschaften der Carbolsäure wurden bereits in ihrem ganzen Umfang von deren Entdecker Runge im Jahre 1834 erkannt, und seither hat sich dieselbe unter den gebräuchlichen Mitteln zur Desinfektion, Desodorisirung und Erzielung antiseptischer Wirkungen den ersten Platz erobert, welchen sie auch trotz der vielfach auftauchenden und zum Theil mit einem unglaublichen Aufwand an Reclame in's Leben gesetzten neuen Mitteln siegreich behauptet hat. Nach dem Vorgang von A. W. Hofmann theilt man die conservirenden Substanzen bekanntlich ein in desodorisirende, welche unangenehme oder schädliche Gerüche beseitigen; desinficirende, welche die Verbreitung von Ansteckung verhindern und antiseptische, welche die Gährung oder Fäulniss des damit versetzten Körpers verhindern. Diese letzteren zerfallen wieder in solche, welche durch Oxydation wirken, wie Chlorkalk, übermangansaure Salze etc., und in solche, welche die Krankheitskeime vergiften oder unschädlich machen, wie schweflige Säure, Carbolsäure etc. Keines der bekannten Mittel genügt aber allen diesen Anforderungen in gleich vorzüglicher Weise, wie die Carbolsäure; sie wirkt zugleich desinficirend, desodorisirend und antiseptisch, und dieser glücklichen Vereinigung von werthvollen Eigenschaften verdankt sie ihren geradezu ungeheueren Verbrauch in der Hygieine und Medizin.

Was zunächst die desodorisirenden Eigenschaften der Carbolsäure betrifft, so gehen die Ansichten hierüber weit auseinander. Hierbei handelt es sich bekanntlich um die Zerstörung schädlicher oder penetranter Gerüche, welche durch Gase oder flüchtige Körper veranlasst sind, die von einer in Zersetzung begriffenen, organisirten Materie herrühren. Es ist klar, dass diese Gerüche nur dadurch beseitigt werden können, dass die betreffenden gasförmigen Produkte durch irgend einen chemischen Process entweder zerlegt, oder an eine an-

Digitized by Google

dere Substanz gebunden werden, so dass ein geruchloses Produkt entsteht. So wirken z. B. Eisenvitriol und Manganchlorür als desodorisirende Mittel dadurch, dass sie die betreffenden Gase fixiren, Chlorkalk dadurch, dass er dieselben zersetzt. Bei der Carbolsäure hingegen muss es zweifelhaft bleiben, auf welche Weise die Wirkung erfolgt; desshalb behaupten Manche, dass dieselbe, z. B. in Lazarethen etc. in Schalen aufgestellt, lediglich durch ihren eigenen Geruch die üblen Ausdünstungen der Kranken und Verwundeten decke. Da man indessen die Natur dieser Ausdünstungen nicht kennt, oder doch nur einzelne Bestandtheile derselben, so hat eine derartige Behauptung nicht mehr Wahrscheinlichkeit für sich, als etwa das Gegentheil derselben. Schon Contaret[1]) hat die Beobachtung gemacht, dass beim Besprengen der Aborte mit Carbolwasser der Geruch vollständig verschwindet. Nach L. Chateau[2]) enthalten die Gase aus Canälen, Aborten etc. neben Sumpfgas, Ammoniak und Schwefelwasserstoff noch geringe Mengen von Indol, Scatol, Indican, sowie deren Cyanüre und Isocyanüre, ausserdem noch Aethylensulfid, Methylensulfid etc. Nun haben andererseits L. Heydenreich und F. Beilstein[3]) nachgewiesen, dass faulende Fäcalien ihren übeln Geruch am vollständigsten durch Phenol verlieren, und sie schreiben diese Wirkung der Bildung von Verbindungen desselben mit dem Scatol zu. Da demnach der bei der fauligen Gährung organisirter Materien auftretende Geruch nicht allein auf die Bildung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak, sondern höchst wahrscheinlich in erster Linie auf das Auftreten scatolartiger Substanzen und organischer Schwefelverbindungen zurückzuführen ist, so ist es sehr wahrscheinlich, dass dem Phenol, wie aus der Beobachtung von Heydenreich und Beilstein hervorgeht, auch desodorisirende Eigenschaften zukommen. Es muss dahingestellt bleiben, ob diese Vermuthung zutreffend ist; allein sollte das Phenol in Lazarethen und Krankensälen durch seinen Geruch auch nur maskirend wirken, so wird doch Niemand, der die einschlägigen Verhältnisse kennt, diese wohlthätige Eigenschaft desselben unterschätzen und kein Arzt ein Mittel entbehren wollen, welches den Aufenthalt in derartigen Localen erträg-

[1]) Monit. industr. 1846 S. 1050. Dingl. Polyt. Journ. CI S. 407.

[2]) Bull. soc. chim. XXXVI S. 195. Chem. Ind. 1881 S. 384.

[3]) Vierteljahrsschr. f. öff. Gesundheitspfl. 1881 S. 257. Wagners' Jahresber. 1881 S. 976.

Digitized by Google

lich macht, ohne die Athmungswerkzeuge der Kranken im Geringsten zu belästigen.

Hinsichtlich der antiseptischen Eigenschaften der Carbolsäure dagegen kann kein Zweifel mehr obwalten. Aus zahlreichen Beobachtungen und Aussprüchen hervorragender Forscher geht zur Evidenz hervor, dass wir in der Carbolsäure und deren Homologen eines der vorzüglichsten Mittel in diesem Sinne besitzen, und wenn auch R. Koch[4]) in seiner bekannten Abhandlung über Desinfektion zu dem Schlusse kommt, dass sich dieselbe keineswegs als das souveräne Desinfektionsmittel erweist, als welches man sie hinstellt, so haben sich wieder andere Beobachter auf Grund praktischer Erfahrungen zu ganz anderen Anschauungen über den Werth der Carbolsäure bekannt. So hat sich dieselbe nach Alex. Müller[5]) als eines der wirksamsten Desinfektionsmittel bewährt; zum gleichen Resultate gelangte auch Letheby[6]). Im Bericht der Specialkommission für Desinfektion, erstattet an die Pariser Akademie wird die Carbolsäure gleichfalls als eines der vorzüglichsten Desinfektionsmittel[7]) bezeichnet, und Plugge[8]) findet sogar beim Vergleich der uns heute zu Gebote stehenden Desinfektionsmittel, dass sich mit der Carbolsäure kein anderes messen kann. Wenn sie auch wegen ihrer heftigen Wirkungen nur mit Vorsicht angewendet werden dürfe, so verdiene sie doch den Vorzug vor allen anderen Mitteln. Auch Liebreich, Schür und Wichelhaus[9]) empfehlen die Anwendung der Carbolsäure, und F. Fischer[10]) kommt zu dem Schlusse, dass von allen vorgeschlagenen wirksamen Desinfektionsmitteln nur die Carbolsäure einer allgemeinen Anwendung fähig ist. Wenn nun auch von R. Koch zur Tödtung der Bacillen und Dauersporen in erster Linie das Sublimat in $^1/_{10}$ proc. Lösung als sicheres und raschwirkendes Mittel empfohlen wird, so ist doch andererseits an die giftigen Eigenschaften dieses Körpers,

---

[4]) Mitth. d. Kais. Ges.-Amts 1881 Bd. I. Rep. analyt. Chem. II S. 13.

[5]) Journ. f. prakt. Chem. LXXXVIII S. 211—227. Wagner's Jahresber. 1863 S. 575.

[6]) Chem. News 1866 S. 267. Dingl. Polyt. Journ. CLXXXIII S. 225.

[7]) Bull. du Musée de l'Ind. 1872. Dingl. Polyt. Journ. CCIII S. 326.

[8]) Deutsche Ind.-Ztg. 1872 No. 34. Dingl. Polyt. Journ. CCV S. 493.

[9]) Ber. d. d. chem. Ges. III Dingl. Journ. CXCVIII S. 350. Chem. Centralbl. 1870 S. 670. Deutsche Ind.-Ztg. 1870 No. 40. Wagner's Jahresber. 1870 S. 553.

[10]) Dingl. Polyt. Journ. CCX S. 143.

Digitized by Google

sowie an den Umstand zu erinnern, dass derselbe durch Eiweiss oder Schwefelwasserstoff in unlöslicher Form niedergeschlagen, somit wirkungslos gemacht wird, wenn man ihn für gewisse Zwecke nicht in concentrirterer Lösung anwendet. Aus diesen Gründen hat der Verbrauch an Sublimat demjenigen an Carbolsäure bis jetzt noch keinen Eintrag gethan und wird denselben auch für die Zukunft nicht wesentlich beeinflussen. Ueberhaupt dürfte die Carbolsäure, wegen der bereits oben erwähnten glücklichen Vereinigung werthvoller Eigenschaften, sich überall da, wo sie sich als conservirendes Agens bewährt hat, nicht so leicht durch andere Mittel verdrängen lassen, die in der Regel nur nach einer Richtung hin wirksam sind.

Dies geht auch noch zur Evidenz aus zahlreichen Äusserungen namhafter Forscher und Sachverständiger hervor, welche mit den neueren Desinfektionsmitteln, dem Creolin, Lysol etc. Versuche angestellt haben, da deren wirksames Prinzip ebenfalls Carbolsäure oder deren Homologe bildet.

Für die antiseptischen Wirkungen der Carbolsäure hat Crace Calvert[11]) unwiderlegbare Beweise gebracht. Er brachte Eiweiss und Mehlkleister in unverschlossene Flaschen und versetzte diese Lösungen mit verschiedenen Mengen der am meisten gebräuchlichen Antiseptica. Folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Resultate:

Angewandtes Antisepticum	Menge desselben in Proc.	Zeit, binnen welcher die Lösung einen üblen Geruch annahm. Temp. 21—28° C.	
		Eiweiss	Mehlkleister
M' Dougall's Desinfektionspulver	5 Proc.	11 Tage	25 Tage
Carbolsäurehaltiges Desinfektionspulver	5 -	blieb unzersetzt	blieb unzersetzt
Chloralaun	2 -	9 Tage	—
Chlorzink	2 -	15 -	—
Chlorkalk	5 -	16 -	14 Tage
Uebermangansaures Kali .	5 -	—	—
Theeröl	2 -	11 Tage	25 Tage
Carbolsäure	2 -	blieb unzersetzt	blieb unzersetzt
Kresylsäure	2 -	- -	- -
Ohne Zusatz	—	—	7 Tage.

[11]) Chem. News 1871 S. 281. Dingl. Polyt. Journ. CXCIX S. 68. Deutsche Ind.-Ztg. 1871 S. 36. Monit. scientifique 1871 S. 420. Wagner's Jahresber. 1871 S. 701.

Digitized by Google

Diese Tabelle zeigt deutlich, dass unter den aufgeführten Substanzen Carbolsäure und Kresylsäure die einzigen wahren Antiseptica sind, denn die Wirkung der beiden Substanzen hielt an, bis sowohl das Eiweiss, als auch der Mehlkleister vollkommen eingetrocknet waren. Zu den gleichen Ergebnissen gelangten auch W. Crookes, Dr. Angus Smith und Dr. Sansom. Um zu ermitteln, welche von diesen Substanzen das stärkste Vermögen besitzt, die in der Luft befindlichen Produkte der freiwilligen Zersetzung organisirter Substanzen, welche bekanntlich die Keime für die Zersetzung anderer Körper gleicher Natur bilden, zu zerstören, und somit die animalische Substanz vor Fäulniss zu schützen, hat Calvert folgende Versuche angestellt. Auf den Boden von weithalsigen Flaschen brachte er eine bekannte Menge von jedem der antiseptischen Mittel und hing an einem Draht über denselben ein Stück frisches Fleisch auf; dabei erhielt er folgendes Ergebniss:

Angewandtes Antisepticum	Das Fleisch zeigte Flecken nach	Es wurde faul nach
Uebermangansaures Kali . .	2 Tagen	4 Tagen
Chloralaun	2 -	10 -
Dougall's Pulver	12 -	19 -
Chlorkalk	14 -	21 -
Theeröl	16 -	25 -
Chlorzink.	19 -	—
Carbolsäurehaltiges Desinfektionspulver	Das Fleisch wurde nicht fleckig, sondern trocknete allmählich zu einer ganz harten Masse ein.	
Carbolsäure		
Kresylsäure		

Auch hier zeigt sich deutlich die grosse Ueberlegenheit der Carbolsäure gegenüber allen den anderen Mitteln. Man erkennt zugleich aus diesen Versuchen die annähernd gleiche Wirksamkeit der Kresylsäure und Carbolsäure; neuerdings hat A. W. Blyth[12]) gleichfalls gefunden, dass der Desinfektionswerth von Phenol und Kresol nahezu gleich ist. Diese Thatsache ist insofern von grösserer Wichtigkeit, als sie den Beweis liefert, dass die bei der Fabrikation krystallisirter Carbolsäure in grossen Mengen auftretende rohe Kresylsäure, da, wo sie nicht wegen ihres unangenehmeren Geruchs hin-

[12]) Proc. Roy. Soc. XXXIX S. 259; Wagner's Jahresber. 1886 S. 1045.

Digitized by Google

derlich ist, mit demselben Vortheil, wie die reine Carbolsäure zur Desinfektion benützt werden kann, dass sie also jedenfalls für gewöhnlichere Zwecke nur unwesentlich minderwerthig ist.

Man hat in neuerer Zeit die Mikroorganismen, welche die Erscheinungen der Gährung, Fäulniss und Verwesung veranlassen und die Ursache der sogenannten Infektionskrankheiten bei Menschen und Thieren sind, einem eingehenderen Studium unterworfen, und namentlich die Bedingungen zu ermitteln gesucht, unter welchen sie nicht mehr lebensfähig sind. Hoppe-Seyler[13]) hat gefunden, dass keine niederen Organismen in einer Flüssigkeit leben können, welche 1 Proc. Phenol enthält. Ein ähnliches Resultat haben die Versuche von Plugge[14]) ergeben; nach Schröter[15]) werden Infusorien und Bakterien durch eine Lösung von 1 Phenol in 2000 Wasser sofort getödtet. Fleisch hielt sich fünf Wochen lang frisch in einer Carbollösung von 1 : 2000, und in 0,1 procentiger Lösung hatte es selbst nach 8 Wochen noch ganz das Aussehen frischen Fleisches. Versuche von Gärtner und Plagge[16]) haben dargethan, dass eine dreiprocentige Lösung von Phenol zur sicheren Tödtung der für den Chirurgen bis jetzt wesentlichen Mikroorganismen genügt. R. Koch[17]) giebt an, dass erst eine 5proc. Lösung im Stande war, die Entwickelungsfähigkeit von Milzbranddauersporen nach zwei Tagen aufzuheben, während allerdings Milzbrandbacillen bereits nach einer zwei Minuten langen Einwirkung einer 1 proc. Phenollösung getödtet wurden. Zur Hemmung der Entwickelung und des Wachsthums dieser letzteren genügte ein Verhältniss von 1 : 850.

Die antiseptische Wirkung der Carbolsäure beruht also auf der Eigenschaft, für niedere Organismen ein Gift zu sein. Wir haben weiter oben bereits kennen gelernt, dass dieselbe die weitere Eigenschaft besitzt, Eiweisslösungen zum Gerinnen zu bringen; jedenfalls verdankt man zum Theil auch dieser Eigenschaft die antiseptischen Wirkungen der Carbolsäure, insofern das coagulirte Eiweiss als Nährboden für die niederen Organismen nicht mehr tauglich ist, also

---

[13]) Med. chem. Unters. Heft 4.

[14]) Ber. d. d. chem. Ges. V. S. 823.

[15]) Dingl. Polyt. Journ. CCXIX S. 375.

[16]) Langenbeck's Archiv 1885 Heft 2. Wagner's Jahresber. 1885 S. 1193.

[17]) loc. cit.

Digitized by Google

auch nicht mehr in Fäulniss übergehen kann. Während also andere Desinfektionsmittel, wie Chlor etc. die gasförmigen Produkte der Fäulniss in dem Maasse zerstören, wie sie sich bilden, zerstört die Carbolsäure die Ursachen der Fäulniss, die mikroskopischen Wesen, welche bei jedem Gährungs- und Fäulnissprocess als bedingende Ursache vorhanden sind.

Hier mögen noch einige Beobachtungen und Erfahrungen aus der Praxis Platz finden. Nach den Ermittelungen von Pettenkofer[18]) ist ein Viertelliter 5 proc. Carbolsäurelösung hinreichend, um die täglichen Exkremente von 4 Personen bis zu ihrer Entfernung aus der Nähe der Wohnungen vor der fauligen Zersetzung zu bewahren. Interessant ist die Mittheilung zu dem bereits erwähnten Bericht der Specialkommission der Pariser Akademie, dass in der dortigen Morgue die von den Leichen im Sommer ausgegebenen Gase weder durch Chlor, noch durch unterchlorigsaure Salze zerstört werden konnten. Der Zweck wurde aber vollkommen erreicht, als man in das 1900 Liter Wasser enthaltende Reservoir, welches zum Berieseln der Leichen dient, 1 Liter flüssige Carbolsäure brachte. Devergie[19]) hat gefunden, dass zur erfolgreichen Desinfektion dieses Todtenhauses selbst bei der heissesten Witterung Wasser genügte, welches 1 bis 4 Tausendstel seines Gewichts an Carbolsäure enthält.

Für Desinfektionszwecke findet die Carbolsäure nun in verschiedener Form und Reinheit Anwendung. Man gebraucht sie entweder direkt im verflüssigten Zustand, oder in Lösung oder aufgesaugt von andern indifferenten Substanzen, welche ihren Transport angenehmer und die Manipulationen damit weniger gefährlich machen. Die Lösung benutzt man zum Besprengen der zu desinficirenden Gegenstände und die in feste Form gebrachte Carbolsäure entweder als Streupulver, oder zum Aufstellen in Räumen, welche durch die Verflüchtigung derselben desinficirt werden sollen. In dieser letzten Form wird sie namentlich von der mehrfach erwähnten Kommission der Académie française empfohlen, und zwar in Vermischung mit 3 Theilen einer indifferenten Substanz. Hier wirkt dieselbe indessen in erster Linie ohne Zweifel nur desodorisirend, wie schon weiter oben hervorgehoben wurde; aus den Untersuchungen von R. Koch[20]) geht ferner hervor, dass die bis jetzt vielfach ge-

[18]) Buchner's Neues Rep. f. Pharm. XV S. 1.

[19]) Bull. du Musée de l'Indust. 1872. Dingl. Polyt. Journ. 1872.

[20]) loc. cit.

Digitized by Google

hegte Annahme, überall da, wo Carbolgeruch wahrzunehmen ist, auch die Luft binnen kurzer Zeit von Infektionskeimen befreit sei, nicht in allen Fällen den Thatsachen entspricht. Nur in Verbindung mit höherer Temperatur (75°) erwies sich die Carbolsäure als tödtlich für die Dauersporen der Milzbrandbacillen. Dessgleichen haben Schotte und Gärtner[21]) gefunden, dass zur Desinfektion inficirter Hemden bei gewöhnlicher Temperatur für 1 Cubikmeter Luft 12,5—15 gr. Phenol erforderlich sind, wenn das Gewebe feucht war; dagegen 15 gr. und mehr, wenn es sich in trockenem Zustand befand. Dessgleichen hat Than[22]) beobachtet, dass unter Mitwirkung von Phenol eine Temperatur von 97° ausreicht, um alle Fäulnisskeime zu vernichten. Wenn auch diese Beobachtungen den Desinfektionswerth der vergasten Carbolsäure nicht gerade als unwesentlich erweisen, so zeigen sie doch, dass derselbe lange nicht so gross ist, als man seither vielfach angenommen hat. Zur Reinigung der Luft von Bacillen und Keimen genügt es also nicht, wenn man dieselbe mit Carbolsäuredämpfen schwängert. Manche Gegenstände, z. B. Briefe und Postsendungen aus pestkranken Gegenden, lassen indessen eine andere Desinfektion als die mit gasförmiger Carbolsäure garnicht zu; für diesen Fall hat man eine Reihe von Apparaten construirt, die zum Theil die Wirkung der Wärme in Verbindung mit derjenigen der Carbolsäure benützen, um die jenen Gegenständen etwa anhaftenden Infektionskörper zu zerstören. Ein derartiger Apparat wurde von C. Cross[23]) gebaut und besteht aus einem Luftbad zur Aufnahme der zu desinficirenden Gegenstände, welches auf 140° geheizt wird. In besonderen Gefässen befindet sich Phenol, welches verdampft und dabei die Gegenstände durchdringt. Für je 1 Liter Schrankinhalt werden 3 gr. Carbolsäure genommen, und die Wirkung ist eine so vollkommene, dass die Schriftzüge und das Papier nicht verdorben werden, und letzteres höchstens einen gelblichen Ton annimmt. Der Phenoldampf diffundirt in so reichlichem Maasse durch den Stoff des geleimten Papieres, dass beim Oeffnen der Briefe, selbst nach Monaten noch, der charakteristische Geruch des Phenols deutlich hervortritt.

Als Lösungsmittel für Carbolsäure sind verschiedene Flüssigkeiten vorgeschlagen worden, welche sich aber nach neueren Ver-

[21]) Vierteljahresschrift f. öff. Gesundheitspfl. 1880 S. 337. Wagner's Jahresber. 1880 S. 976.

[22]) Dingl. Polyt. Journ. CCXXXIV S. 462.

[23]) Dingl. Polyt. Journ. CCXXXIV S. 462.

Digitized by Google

suchen nicht gleich gut eignen. R. Koch[24]) hat nachgewiesen, dass ölige oder alkoholische Lösungen von Carbolsäure absolut keine Wirkungen auf Milzbrandbacillen und Sporen besassen, während von der wässerigen, 1 procentigen Lösung die Bacillen bereits nach zwei Minuten getödtet, und von einer 5 procentigen Lösung sogar die Entwickelungsfähigkeit der Dauersporen aufgehoben wurde. Hieraus geht hervor, dass die Anwendung der rohen Theeröle für Desinfektionszwecke weniger vortheilhaft ist, als die wässeriger Lösungen von roher Carbolsäure; allerdings kommt hier noch der unbestreitbare desinficirende Werth gewisser Bestandtheile dieser Oele, wie des Naphtalins etc. in Betracht. Neuerdings ist es gelungen, diese Oele in emulgirbare Form zu bringen, und sie übertreffen in diesem Zustande sogar die reine Carbolsäure an Wirkungswerth. Zur Lösung der Carbolsäure empfahl schon im Jahre 1866 Wiederhold[25]) die Anwendung von Schwefelsäure, und machte auf die hervorragend desinficirenden Eigenschaften dieser Mischung aufmerksam, welche jedenfalls der gebildeten Phenolsulfosäure zukommen. Neuerdings empfiehlt Transer[26]) unter dem Namen „Aseptol" die Orthophenolsulfosäure als wirksames Desinfektionsmittel. Untersuchungen von Hueppe haben ergeben, dass das Aseptol in der That ein sehr empfehlenswerthes Mittel ist. Auch Serrant[27]) kommt zu demselben Schluss und bezeichnet die Phenol-o-Sulfosäure mit dem Namen „Sozolsäure" (von *σωζω*, ich rette). Zur Herstellung eines im Wesentlichen aus Orthophenylsulfosäure, deren Aethyläther und Aethylschwefelsäure bestehenden Desinfektionsmittels hat sich C. Collin[28]) in Antwerpen ein Verfahren patentiren lassen, welches in der Sulfirung von Phenol mit Nordhäuser Schwefelsäure bei niedriger Temperatur, unter nachherigem allmählichen Zusatz von Alkohol besteht. Das fertige Präparat vereinigt angeblich die antiseptischen Eigenschaften des Phenols mit denen der schwefligen Säure; die überflüssige Schwefelsäure ist durch den Eintritt der Aethylgruppe von ihren ätzenden Eigenschaften befreit.

---

[24]) loc. cit.

[25]) Neue Gewerbebl. für Kurhessen. No. 49, 1866 S. 836—842. Wagner's Jahresber. 1866 S. 527.

[26]) Monit. scientif. 1884 S. 1175. Wagner's Jahresber. 1884 S. 1226.

[27]) Compt. rend. CII S. 1079. Wagner's Jahresber. 1886 S. 455.

[28]) D.R.P. No. 38068 vom 27. Febr. 1886. Wagner's Jahresber. 1886 S. 454.

Digitized by Google

In neuester Zeit hat C. Fränkel[29]) gezeigt, dass die Kresole durch Zusatz von Schwefelsäure wasserlöslich werden und dann alle anderen Stoffe der aromatischen Reihe an Desinfektionskraft übertreffen. Diese Lösung besteht aber nicht aus Kresolsulfosäuren, welche nach demselben Autor weniger wirksam sind.

Während zur Desinfektion in den meisten Fällen schon die rohe Carbolsäure oder Kresylsäure angewendet werden kann, bedient man sich für medizinische Zwecke, also namentlich für den inneren Gebrauch, für antiseptische Verbände (Lister), zum Reinigen der Instrumente, der Hände, Kleider etc. ausschliesslich der chemisch-reinen, krystallisirten Waare. Ihre Anwendung in der Medizin verdankt die Carbolsäure natürlich in erster Linie ihren antiseptischen Eigenschaften gegen ansteckende Krankheiten, bei eiternden Wunden etc.; dann aber auch ihren caustischen Wirkungen bei Pestbeulen, Bräune etc.

Nach Church[30]) benützt man eine Lösung von 1 Theil reiner Carbolsäure in 230 Theilen Wasser zum Gurgeln; eine solche von 1 in 25 zum Auspinseln des Schlundes und eine von 1 in 50 mittelst des Zerstäubers als Sprühregen bei chirurgischen Operationen etc. Mit Olivenöl oder anderen fetten Oelen gemischt im Verhältniss von 1 in 25 dient sie zum Verbinden von Wunden und Geschwüren. Für die sogenannten Lister'schen Verbände verwendet man Watte oder Gaze, welche mit Carbolsäure bis zu 6 Proc. imprägnirt sind.

Rupprecht[31]) warnt indessen davor, die Carbolgaze zu hochprocentig zu machen, und stellt folgende Sätze auf:

Eine 3procent. Carbolgaze (für Kinder 1procent.) reicht vollständig aus, den antiseptischen Wundverlauf zu sichern. Eine 6 procent. Carbolgaze (wie sie im Handel meistens ist), zu grösseren Verbänden angewendet, kann den Tod durch Carbolsäureresorption von der Haut aus hervorrufen, namentlich bei Kindern. Desshalb müssten die Verbandstofffabrikanten den Procentgehalt ihrer Carbolgaze auf der Emballage angeben.

Auch in der Landwirthschaft und den landwirthschaftlichen Gewerben spielt die Carbolsäure eine Rolle. Ihre Anwendung zur Desinfektion von Kloaken und Düngerhaufen ist schon

---

[29]) Zeitschr. f. Hyg. VI S. 520.

[30]) Chem. News 1871 S. 173.

[31]) Pharm. Centralh. N. F. IV S. 134. „Chem. Ztg." 1883 S. 456.

Digitized by Google

erwähnt worden, und es erübrigt uns blos noch, mit wenig Worten auf die Wirkung eines derartig desinficirten Düngers auf den Pflanzenwuchs zurückzukommen. Wir haben bereits kennen gelernt, dass die Carbolsäure für die Pflanzen ein Gift ist, und es wäre daher anzunehmen, dass derartiger Dünger schädlich sein müsste. Zur Aufklärung dieser Frage hat Oscar Kellner[32]) auf japanischen Bodenarten Versuche mit Düngern ausgeführt, welche bis zu 2 Proc. Carbolsäure enthielten. Es ergab sich daraus, dass der Dünger schädliche Wirkungen auf die Kulturpflanzen nur dann ausübte, wenn er gleichzeitig mit der Saat ausgestreut wurde. Wird der Dünger geraume Zeit vorher dem Boden einverleibt, so dass genügende Vertheilung der Carbolsäure stattfinden kann, so ist die letztere ohne jeden nachtheiligen Einfluss. Sie kann in diesem Falle noch nützlich wirken, indem sie schädliche Insekten entweder tödtet oder vertreibt. Gegen die Schmarotzerkrankheiten der Schafe wird sie gleichfalls mit Erfolg verwendet. Nach Calvert[33]) taucht man bei der Räude die geschorenen Thiere einige Sekunden in carbolsäurehaltiges Wasser. Mac Dougall[34]) in Manchester benützt zu dem gleichen Zweck statt der früher üblichen, giftigen Arsenikpräparate eine Salbe, bestehend aus Fetten und Carbolsäure, womit die Schafe auf dem Rücken eingerieben werden. Durch die Blutwärme schmilzt dieselbe und vertheilt sich auf der ganzen Hautoberfläche.

In der Zuckerfabrikation bedient man sich der Carbolsäure als Agent conservateur für den Rübensaft oder Brei, entweder für sich oder in Verbindung mit Alkalien. Ein dahin lautendes Patent hat Cunisset[35]) für Frankreich genommen.

Mit bestem Erfolge verwenden einige Rübenzuckerfabriken Schlesiens, wie Hulwa[36]) berichtet, das Phenol zum Conserviren der Säfte. Auch im Brennereibetriebe hat man die Carbolsäure

---

[32]) Landw. Vers.-Stat. XXX S. 52. „Chem.-Ztg." 1884 S. 122.

[33]) loco cit.

[34]) Chem. News 1862 S. 271. Rép. chim. appl. 1862 S. 316. Polyt. Centralbl. 1862 S. 1001. Wagner's Jahresber. 1862 S. 544.

[35]) Bull. soc. chim. XXI S. 47. Wagner's Jahresber. 1874 S. 674.

[36]) Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzucker-Ind. des deutschen Reichs 1875 S. 640. Dingl. Polyt. Journ. CCXIII S. 278. Wagner's Jahresber. 1875 S. 795.

Digitized by Google

mit Erfolg zur Anwendung gebracht. Maercker[37]) empfiehlt dieselbe auf Grund eigener Versuche, die bei einem so hervorragenden Forscher wohl Anspruch auf Zuverlässigkeit haben, als ein wirksames Mittel gegen die Wucherung des Milchsäureferments. Nach ihm ist dem Wasser, in welchem die zum Mälzen bestimmte Gerste eingequellt ist, etwas Carbolsäure zuzusetzen, der Boden der Gährkeller etc. öfters mit Carbolsäurewasser zu reinigen, auch der zur Reinigung der Gährbottiche benutzte Kalk mit Carbolsäure zu versetzen und dergl. mehr. Maercker glaubt, dass man unbedenklich für einen Quellraum von 4000 Litern $^1/_4$ Pfd. 10 bis 18 proc. Carbolsäure in das Wasser nehmen dürfe.

Bekannt ist die Anwendung des schweren Theeröls zum Imprägniren von allen Arten Hölzern, als Eisenbahnschwellen, Telegraphenstangen etc., dessen Wirkungen zum Theil wenigstens auf den Gehalt derselben an Phenol und Kresol zurückzuführen sind. Als Mittel gegen den Hausschwamm dient die Carbolsäure in Verbindung mit Natron unter dem Namen „House preservatory“, und zwar wird hierzu das rohe carbolsaure Natron der Theerdestillationen verwendet[38]). Dasselbe Produkt wurde im Jahre 1880 auf den Gruben des Bergreviers Cottbus mit bestem Erfolge zum Imprägniren der Grubenhölzer angewendet[39]).

Von der allergrössten Bedeutung ist die Carbolsäure auch für die Conservirung von Häuten und Knochen, namentlich für den überseeischen Transport. Nur durch die Anwendung der Carbolsäure ist es möglich geworden, diese Abfälle der Fleischextrakt- und Fleischconservenfabrikation in Australien, Montevideo, Buenos-Ayres etc. in nutzbringender Weise zu verwerthen. Es ist begreiflich, dass auch in Industrien, die sich mit der Verarbeitung von Häuten und Knochen befassen, die Carbolsäure eine Rolle spielt. So hat schon V. Kletzinski[40]) darauf aufmerksam gemacht, dass

---

[37]) Ber. d. d. chem. Ges. VII Polyt. Centralbl. 1875 S. 1286. Bayr. Ind. und Gewerbebl. 1875 S. 384. Wagner's Jahresber. 1875 S. 873.

[38]) Wagner's Jahresber. 1872 S. 826.

[39]) Zeitschr. Berg-, Hütten- und Sal.-Wesen XXIX S. 248. „Chem.-Ztg.“ 1881 S. 570.

[40]) Dingl. Polyt. Journ. CLXX S. 457. Polyt. Centralbl. 1864 S. 1507. Polyt. Notizbl. 1864 S. 367. Wagner's Jahresber. 1864 S. 601.

Digitized by Google

Carbolsäure Leder zu bilden vermag, welches dem weissgaren ähnlich erscheine, musste sich dafür aber den Spott R. Wagner's gefallen lassen. Späterhin hat sich Baudet[41]) die Anwendung der Carbolsäure bei der Lederbereitung in allgemeinstem Umfang patentiren lassen. Der ausführlichen Patentbeschreibung sei nur entnommen, dass durch Zusatz von einigen Tausendstel Gewichtstheilen Carbolsäure zu den in der Gerberei verwendeten Flüssigkeiten und anderen Agentien, so z. B. der Kleienbeize und „Nahrung" bei der Weissgerberei, dem der Haut einzuverleibenden Fett bei der Sämischgerberei etc. etc. dem Verderben der Häute während der Verwandlung in Leder, sowie auch des fertigen Leders vorgebeugt werden soll. Lohgares Leder, besonders das dicke Sohl- und Geschirrleder, wird beim Aufbewahren in Stössen leicht stockig; dieselbe Erscheinung zeigt Glacéleder bei Seetransport oder bei feuchter Aufbewahrung. Durch Besprengen mit Carbolsäurelösung wird diesen Erscheinungen vorgebeugt. Rauchwerk wird ebenfalls mit Hülfe von Carbolsäure gegerbt; entweder taucht man die Felle in eine 1proc. Carbolsäurelösung oder man setzt sie den Dämpfen der Carbolsäure in Schwitzkästen aus; man soll hierdurch auch dem Wurmfrass des Pelzwerkes vorbeugen. Ein weiteres Patent auf die Anwendung der Carbolsäure in der Gerberei wurde von John Shaw[42]) in Hindmarsh bei Adelaide, Südaustralien, genommen. Derselbe bringt die Thierhäute, welche auf bekannte Weise gekalkt, enthaart und überhaupt vorbereitet wurden, zur Herstellung von Sohl- und Treibriemenleder in ein Gerbebad, welches aus einer Mischung von 47 Litern Wasser, in welchem 96 Kilo Seife gelöst werden, mit 2 Litern Carbolsäure besteht, und lässt die Häute so lange darin liegen, bis sich dieselben in Leder verwandelt haben. Dieser Process wird dadurch beschleunigt, dass man der genannten Gerbeflüssigkeit von Zeit zu Zeit bis 0,5 Liter frische Carbolsäure zusetzt. Zwecks Herstellung weicherer Leder werden die rohen, gekalkten und enthaarten Häute in ein Gemisch von 4 Th. Oel und 1 Th. Carbolsäure während 1 bis 2 Tagen gebracht und nachher in ein Bad, bestehend aus einem Gemisch von 4 Th. Schwefelkohlen-

[41]) Deutsche Ind.-Ztg. 1870 S. 300. Dingl. Polyt. Journ. CXCVII S. 462. Polyt. Centralbl. 1870 S. 1580. Chem. Centralbl. 1870 S. 544. Wagner's Jahresber. 1870 S. 669.

[42]) D.R.P. No. 27 270 vom 7. April 1883. „Chem.-Ztg." 1884 S. 843.

Digitized by Google

stoff mit 1 Th. Carbolsäure, gelegt, worauf dieselben ausgewaschen werden.

Auch A. Beda[43]), Paris, hat ein Patent entnommen auf die Anwendung der Carbolsäure, bez. deren Sulfosäuren in der Gerberei. Die Erfindung besteht in der Darstellung von Sulfogerbsäuren durch Oxydation von Phenolsulfosäuren und ihren Homologen, wie Kresolsulfosäure. Als Oxydationsmittel können Manganperoxyd oder Baryumperoxyd mit Schwefelsäure dienen, und die so dargestellten Sulfogerbsäuren können direkt als 4proc. Lösung zum Gerben benutzt werden. Auch kann man direkt Salze darstellen, indem man die Phenol- oder Kresolsulfosäure mit dem Permanganat, Bichromat, Aluminat, oder Stannat von Kalium oder Natrium mischt, wobei Trioxybenzolsulfonate von Chrom, Mangan, Aluminium etc. gebildet werden.

In der Technik findet die Carbolsäure ferner noch Anwendung zur Conservirung der Schlichte in der Weberei, des Albumins und der Gelatine in der Kattundruckerei, der Tinte etc. etc., namentlich aber zur Darstellung gewisser chemischer Produkte, welche entweder als Medikamente, Farbstoffe oder Explosivkörper von grosser Bedeutung sind. Es sind hierzu zu rechnen in erster Linie die Salicylsäure und deren Phenoläther, die sogenannten „Salole“, ferner das Corallin, gewisse Azofarbstoffe und namentlich die Pikrinsäure, welche gerade neuerdings zur Herstellung eines neuen Sprengstoffs, des Melinits, eine so alarmirende Rolle gespielt hat und jetzt für die Herstellung des rauchlosen Schiesspulvers zu enormer Bedeutung gelangt ist.

Längere Zeit fand die Carbolsäure auch Anwendung zur Denaturirung des sogen. Bestellsalzes; da es sich aber gezeigt hat, dass derartig denaturirtes Salz nach einigen Monaten den Geruch nach Carbolsäure vollständig verloren hatte, so ist auf Grund des Gutachtens der preussischen Deputation der Gewerbe die Verwendung derselben für diesen Zweck von der Regierung aufgehoben worden[44]).

In allerneuester Zeit hat die rohe Carbolsäure noch Anwendung gefunden in der Fabrikation basischer Steine. Nach Angabe der Hüstener Gewerkschaft[45]) lassen sich Graphit, Chromerz, Kalk-

[43]) Engl. Pat. 16 647 vom 18. Dez. 1886.

[44]) „Chem.-Ztg.“ 1884 S. 771.

[45]) D.R.P. Zeitschr. f. angew. Chem. 1889 S. 132.

Digitized by Google

stein, Dolomit und Magnesit nach dem Pulvern durch Vermischen mit Phenolaten in jede gewünschte Form bringen. Zur Herstellung der Phenolate wird rohe Carbolsäure mit ätzenden Alkalien oder alkalischen Erden zu einem dünnen Brei angerührt und dann die basischen, resp. feuerfesten Stoffe zugemischt. Das Gemisch erhärtet binnen wenigen Stunden und muss also, wie Cement, sofort in die gewünschten Formen gebracht werden. Je reiner die verwendeten Phenole sind, d. h. je sorgfältiger die neutralen Oele daraus entfernt sind, desto härter und haltbarer werden die geformten Massen.

4. Carbolsäurepräparate.

Die heftigen Wirkungen der Carbolsäure, welche die Hantirung mit derselben für den Unerfahrenen zu einer nicht ungefährlichen Arbeit machen, liessen, bald nachdem man ihre vortrefflichen Eigenschaften kennen gelernt hatte, den Wunsch berechtigt erscheinen, dieselbe in einer für alle Zwecke handlichen Form, welche jede Gefahr beim Gebrauch ausschliesst, geboten zu erhalten. Dieser Wunsch war leicht zu erfüllen, da, wie wir gesehen haben, die Carbolsäure schon in einer solchen Verdünnung wirksam ist, in welcher sie gegen die Epidermis ohne allen Einfluss ist. Man brauchte dieselbe also nur mit einem passenden Material zu verdünnen oder sie solchen Gegenständen zu incorporiren, mit welchen man eine desinficirende oder antiseptische Wirkung erzielen wollte.

Als Verdünnungsmittel benützt man Flüssigkeiten wie Wasser, Oele, Alkohole, caustische Laugen etc., welche die Eigenschaft haben, die Carbolsäure zu lösen, oder indifferente, feste Körper, wie Infusorienerde, Kreide, Gips, Sägmehl etc., welche dieselbe aufsaugen und damit ein trockenes, pulverförmiges Gemenge bilden. Um desinficirende oder antiseptische Wirkungen zu erzielen, hat man ferner eine Anzahl von Gebrauchsgegenständen, wie Papier, Seife, Waschblau etc. mit Carbolsäure imprägnirt, oder Gegenstände zum Aufstellen, wie poröse Thoncylinder u. dgl. damit getränkt. Wir geben im Nachstehenden die Beschreibung einiger wichtigeren Carbolsäurepräparate, fügen aber hinzu, dass damit die Reihe derselben noch lange nicht erschöpft ist; da die Darstellung derselben jedoch nicht mit Schwierigkeiten verknüpft ist, und im Wesentlichen nach bekannten Prinzipien erfolgt, so möge die Beschreibung der hier unten

Digitized by Google

folgenden genügen. Von der Beschreibung der Fabrikation officineller Carbolsäurepräparate können wir hier um so eher absehen, als dieselben zum Theil schon im Vorhergehenden an passendem Orte erwähnt worden sind und auch die pharmakologische Seite der Carbolsäure in einer Reihe von Specialwerken erschöpfende Berücksichtigung findet.

Carbolsäurelösungen.

Die einfachsten Carbolsäurelösungen sind die rohen Theeröle, wie sie sich bei der ersten Destillation des Theers ergeben, vornehmlich das Carbolöl und das Kreosotöl. Ersteres zeigt einen Gehalt von ca. 35—40 Proc. an Phenolen, letzteres einen solchen von etwa 15—20 Proc. Sie bilden beide in rohem Zustande Handelswaare; wird ein anderer Gehalt an Phenolen verlangt, so erreicht man dies durch Mischen der Oele unter sich oder durch Zusatz von hochsiedenden oder rückständigen Antheilen von der Fabrikation krystallisirter Säure. Was die Natur der in diesen Oelen enthaltenen Phenole anbelangt, so enthält das Carbolöl vornehmlich Carbolsäure und Kresole in ungefähr gleichen Mengenverhältnissen, das Kreosotöl hingegen hauptsächlich Kresole und deren höhere Homologe.

Nach den bereits erwähnten Untersuchungen von Koch[1]) sind indessen ölige und alkoholische Lösungen von Carbolsäure, wenn es sich um die Desinfektion trockener Gegenstände handelt, selbst gegenüber den am leichtesten zu tödtenden Mikroorganismen nahezu wirkungslos. In den meisten Fällen handelt es sich ja nun allerdings bei der Verwendung von Theerölen zu Desinfektionszwecken nicht um derartige Gegenstände, denn thierische und menschliche Excremente enthalten stets eine grosse Menge Feuchtigkeit; die Carbolöle werden also in diesen Fällen noch stets eine kräftige, desinficirende und desodorisirende Wirkung zeigen. Aber es dürften doch Fälle vorkommen, in denen diese Vorbedingung nicht geboten ist, oder bei denen eine vollkommenere Durchsetzung der Gegenstände mit der Desinfektionsflüssigkeit gewünscht wird.

Hier leisten alle die neueren Desinfektionsmittel ganz vorzügliche Dienste, welche die Oele in emulsionsfähiger Form enthalten und deren erster Repräsentant, wie es scheint das Sapocarbol der chemischen Fabrik Eisenbüttel ist. Wie schon der Name be-

[1]) loco cit.

Digitized by Google

sagt, besteht diese Flüssigkeit aus einer Lösung von Carbolsäure oder Theerölen in Seife. Diese Lösung fleckt nicht und lässt sich in jeder beliebigen Stärke herstellen; sie ist viel weniger giftig, als die reine Carbolsäure und schon aus diesem Grunde bequemer zur Hand, da sie nicht die ängstliche Sorgfalt in der Aufbewahrung wie die erstere erfordert.

Fast gleichzeitig mit diesem Desinfektionsmittel erschien im Handel ein anderes Präparat, über dessen Herkunft und Zubereitung allerlei geheimnissvolle Andeutungen verbreitet wurden. Es ist dies das von Jeyes dargestellte und von der Firma William Pearson & Co. in Hamburg vertriebene „Creolin". Wir sind heute über das Wesen dieses Präparats, Dank den eingehenden Untersuchungen namhafter Chemiker, nicht mehr im Zweifel, und eine Reihe von Fabriken hat seither diesen Artikel aufgenommen und bringt ihn, wenn auch theilweise unter anderem Namen, in den Handel. Das Kresolin von Brockmann, das Desinfectol von Loewenstein, sowie das Lysol von Schülke & Mayr sind im Wesentlichen nichts Anderes, wie auch Pearson's Creolin, als durch Harzseife emulgirend gemachte phenolhaltige Theeröle.

Bereits im Jahre 1883 hat J. Biel[2]) das Creolin Pearson untersucht und gefunden, dass dasselbe anzusehen ist als ein Nebenprodukt der Carbolsäurefabrikation, welches durch Ueberführen der für sich in Wasser unlöslichen höheren Homologen der Carbolsäure in Phenolate zum grössten Theil in Wasser löslich gemacht ist. Später theilte J. Lutze[3]) mit, dass es ein Steinkohlentheerprodukt ist, welches aus den kreosothaltigen Fraktionen gewisser sich dazu eignender Kohlensorten gewonnen wird, deren genaue Auswahl zu treffen Schwierigkeiten bietet. Aus den sogenannten Kreosotfraktionen wird die Carbolsäure im Wesentlichen durch eine fraktionirte Destillation abgeschieden und der nun hinterbleibende, nicht giftige Rückstand durch eine geeignete Behandlung unter Zusatz von Harz und caustischer Soda in eine emulgirbare Form gebracht. In ähnlichem Sinne äussern sich noch E. Fröhner[4]), sowie H. Rausche[5]).

---

[2]) Chem. Ztg. 1887 No. 101.
[3]) Pharm. Ztg. 1888 No. 14.
[4]) Lehrb. der thierärztl. Arzneimittell. Stuttg. 1888.
[5]) Centralbl. für Chir. Leipz. 1888 No. 21.

Digitized by Google

Auch B. Fischer[6]) sagt, dass das Creolin ein Nebenprodukt der Carbolsäurefabrikation sei, aus welchem das niedriger siedende, giftige Phenol durch Natronlauge sorgfältig extrahirt worden sei und nur der nichtgiftige Theil zur Fabrikation des Creolin Verwendung finde.

Noch eine andere Reihe von Forschern hat das Creolin untersucht und im Wesentlichen ergiebt sich daraus die Zuverlässigkeit der obigen Angaben. Wir geben im Nachstehenden eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate:

Bestandtheile:	Biel[7])	Weyl[8])	Pieper[9])	Morpurgo[10])	Bodländer[11])	Otto und Beckurts[12])
Kohlenwasserstoffe	ca. 20—40%	56,90%	66,00%	50,00	53,50	59,60
Phenole	ca. 15%	22,60 „	27,40 „	30,00	30,13	10,40
Pyridinbasen	„ 5 „	—	2,20 „	—	—	0,80
Säuren	—	0,40 „	—	2,00	2,40	—
Abietinsäure	—	—	—	—	—	23,00
Wasser	—	—	—	5,00	5,33	3,40
Asche	NaCl und 4—4,5% Na_2CO_3	—	4,40 „	5,00	6,04	—
Natron		2,40 „	—	—	—	2,80
Schwefel	Spuren	—	0,21 „	—	—	—
Andere Bestandtheile	ca. 30% Pyrokresole	—	—	8,00	—	—

Hieraus geht zunächst hervor, dass das Präparat zu verschiedenen Zeiten in seiner Zusammensetzung sehr geschwankt hat. Otto und Beckurts ziehen aus den Resultaten ihrer Untersuchung den Schluss, dass das Creolin nichts weiter ist, als eine Mischung von höher siedenden Homologen der Carbolsäure und kleine Mengen Pyridinbasen enthaltenden Theerölen mit Natronharzseife und Wasser. Die Natronharzseife ist von sämmtlichen anderen Analytikern übersehen worden, und doch ist sie ein sehr wesentlicher Bestandtheil, weil ohne sie das Präparat seine Haupteigenschaft, mit Wasser eine Emulsion zu bilden, nicht besitzt. Neuerdings ist indessen festge-

[6]) Pharm. Ztg. 1887 No. 103.
[7]) loc. cit.
[8]) Ber. d. d. chem. Ges. 1889 S. 135.
[9]) Creolin Pearson, Reclameschrift, Hamburg 1889 S. 1 u. f.
[10]) Chemiker und Drogist 1889 No. 6.
[11]) Creolin Pearson, Reclameschrift, Hamburg 1889 S. 1.
[12]) Pharm. Centrh. 1889 S. 227.

Digitized by Google

stellt worden, dass auch der Zusatz einer Gummilösung zu dem Präparat diese Erscheinung hervorruft.

Die emulgirenden Eigenschaften der Harzseife hat H. Collier[13]) einer Untersuchung unterworfen, der wir das Folgende entnehmen:

„Eine nach folgender Vorschrift hergestellte Harzseife besitzt ausserordentliche emulgirende Eigenschaften. 112 gr. gelben Harzes werden mit 20,0 gr. caustischer Soda 2 Stunden lang in 580 gr. Wasser gekocht. Nach dem Abkühlen scheidet sich die Seife als gelbe, teigförmige Substanz ab, welche, nachdem sie von der Flüssigkeit abgetrennt und gut ausgeknetet worden ist, auf dem Wasserbade so lange erwärmt wird, bis eine trockene, leicht in Pulver zu verwandelnde Masse resultirt. Die erhaltene Seife ist gelblich, von harzigsäuerlichem Geschmacke, löslich in Wasser und Weingeist. Durch Zersetzungsmittel, wie Salzsäure, kann man aus den wässerigen Lösungen der Harzseife 84,4 Proc. reines Harz ausfällen. Die Harzseife besitzt die Eigenschaft, beim Schütteln mit Quecksilber dieses augenblicklich in einen Zustand feinster Vertheilung überzuführen. Chloroform wird durch Harzseife in eine weisse, rahmartige Flüssigkeit verwandelt, ebenso werden die in der Pharmacie gebräuchlichen Balsame, die Fette und ätherischen Oele, Thymol, Camphorgeist, Kreosot, durch geringe Mengen Harzseife schnell und vollständig emulgirt."

Bezüglich der Herstellung des Lysols äussert sich Gerlach[14]), dass als Ausgangsmaterial die rohen Theeröle verwendet werden, welche bei einer Temperatur von 199 bis 201° übergehen. Während das Creolin mit Wasser eine Emulsion bilde, sei es durch einen Kniff gelungen, das Lysol vollkommen wasserlöslich zu machen. Dieser Kniff besteht darin, dass man Seife in Statu nascenti auf die Theeröle einwirken lässt. Man braucht nur ein Fett oder Harz mit Kali und Theerölen 2 bis 3 Stunden am Rückflusskühler zu kochen, und man erhält eine klare Lösung.

Die Erzeugung des Lysols ist W. Dammann[15]) in Halle a. S. durch ein D.R.P. geschützt.

Nach Fröhner[16]) bildet das Creolin eine dunkelbraune, syrupöse, theerartige Flüssigkeit von theerähnlichem, resp. rauchartigem Ge-

---

[13]) Pharm. Journ. and Transact. 1890 XX S. 751. Chem. Ztg. 1890.
[14]) Chem. Ztg. 1890 S. 1289.
[15]) D.R.P. No. 3847 vom 2. Dez. 1889.
[16]) Lehrb. d. thierärztl. Arzneimittell. Stuttg. 1888.

Digitized by Google

ruche und aromatischem, später brennendem Geschmack. Tropfenweise in Wasser geträufelt, bildet es zuerst weissliche Wolken, welche sich bald zu einer milchigen, gleichförmigen Emulsion vereinigen; diese Lösung, resp. Emulsion reagirt schwach alkalisch; die möglichst vollkommene Emulsion des Creolin in Wasser liegt bei $2^1/_2$ Proc. In 95 proc. Weingeist löst sich das Creolin in jedem Verhältniss, in verdünntem Alkohol 1 : 7, in Aether in jedem Verhältniss, in Petroleumäther nur theilweise, in Chloroform sehr leicht, dagegen ist es unlöslich in Holzgeist. Die Emulsion in angesäuertem Wasser ist bräunlich, in alkalisch gemachtem lehmgelb und sehr lange anhaltend. Mit Glycerin giebt Creolin eine bräunliche, lehmartige Emulsion. Sein spezifisches Gewicht beträgt 1040 bis 1080.

Das Creolin wird am häufigsten als Creolinwasser angewandt. Zur Herstellung desselben kann gewöhnliches Brunnenwasser dienen, doch ist es gut, die Lösung frisch zu bereiten. Spirituöse Lösungen werden bei Räude- und Eczembehandlung gebraucht; ebenso Creolinsalben mit 1 in 10 bis 50 Fett, resp. Unguentum Paraffini. Zur Desinfektion der Hände ist Creolinseife der Sublimatseife vorzuziehen. Zu Verbänden dient Creolin-Baumwolle, -Holzwolle, -Jute, -Gaze. Endlich ist ein Creolin-Anstrich zum Conserviren von Holz, Schwellen, Dielen etc. in Anwendung. Auch Creolincementkalk zum Bestreichen der Stallwände und Creolinhufschmiere werden benützt. Wegen der vollständigen Literatur über dieses vorzügliche Antisepticum, Desinficiens, Desodorans und Antiparasiticum vergl. die ausführlichen Angaben in dem schon mehrfach erwähnten Lehrbuch von Fröhner.

Wässerige Lösungen von Carbolsäure werden in der Regel im Grossbetrieb nicht erzeugt; dieselben können nach Hamberg's[17]) Untersuchungen nicht über 7 Proc. Carbolsäure enthalten. In der Regel werden 5 und 2procent. Lösungen gebraucht und für den medicinischen Gebrauch in den Apotheken hergestellt. Will man derartige Lösungen für die Grossdesinfektion bereiten, so nimmt man rohe Carbolsäure und zur Lösung heisses Wasser; man kann sich dazu eines der beschriebenen Mischapparate bedienen.

Eine bequeme und genau dosirte Darstellung von Carbolwasser ermöglichen die Carbolpastillen von Rademann[18]), welche in

[17]) Ber. d. d. chem. Ges. IV. S. 751.

[18]) D. R. P. 44528.

Digitized by Google

Glasröhren verpackt sind und sich unbegrenzte Zeit aufbewahren lassen.

Hie und da finden auch noch alkalische Lösungen von Carbolsäure Verwendung. Man benutzt dazu hauptsächlich die in Wasser nur sehr schwer löslichen Kresole. Derartige Flüssigkeiten scheinen zuerst von Mac Dougall[19]) in den Handel gebracht worden zu sein. Er empfiehlt zur Desinfektion von Abtritten, Abdeckereien etc. eine Lösung von Phenol in Kalkwasser. Bereits erwähnt wurde die Lösung von roher Carbolsäure in Natronlauge, welche zur Conservirung des Holzes, wie auch zur Desinfektion benutzt wird. In der Regel verwendet man dazu die in den Theerdestillationen erhältliche, rohe Carbolnatronlauge. Will man sich dieselbe aus roher Carbolsäure selber bereiten, so löst man nach Klippel[20]) 10 Theile rohe Carbolsäure in einer Natronlauge, bestehend aus $^1/_2$ Theil Aetznatron und 1 Theil Wasser. Die so erhaltene, concentrirte Flüssigkeit kann beliebig verdünnt werden.

Zur Desinfektion von Aborten und dergl. dürften sich derartige Lösungen indessen nicht empfehlen, weil eine alkalische Reaktion derartiger Abfallstoffe vermieden werden muss.

Carbolsäurepulver.

Dieselben bestehen zumeist aus einem Gemenge indifferenter, pulverförmiger Stoffe mit roher Carbolsäure in sehr verschiedenem Mengenverhältniss. Sie führen im Handel die verschiedenartigsten Bezeichnungen, unter denen Namen wie Carbolsäure-Desinfektionspulver, carbolsaurer Kalk, die gebräuchlichsten sind. Zu ihrer Darstellung werden die für die Aufsaugung der Carbolsäure überhaupt geeigneten Stoffe, wie Gips, Kreide, Mergel, Thonpulver, Ackererde, Sägespähne, Kieselguhr, Kieselsäure etc. etc. entweder per Hand oder durch Anwendung von mechanischen Mischapparaten mit der Carbolsäure innig vermischt. Die Carbolsäure, welche zu Anfang der Arbeit mit dem trockenen Pulver theilweise zu grösseren Klumpen sich vereinigt, vertheilt sich bei fortgesetzter Mischung derartig, dass diese Klumpen wieder verschwinden und ein durchaus homogenes Pulver von trockener Beschaffenheit entsteht. Erst wenn dies eingetreten, ist die Mischung als vollendet anzusehen.

---

[19]) Chem. News 1862 S. 271. Wagner's Jahresber. 1862 S. 544.
[20]) Wagner's Jahresber. 1872 S. 826.

Digitized by Google

Wiederhold[21]) empfiehlt zur Bereitung eines wirksamen Carbolsäure-Desinfektionspulvers die Anwendung eines Gemisches aus einem specifisch schweren mit einem specifisch leichten Körper. Nimmt man nur einen specifisch leichten Körper, z. B. Sägemehl, so schwimmt dies Pulver, wie Wiederhold bei Senkgruben beobachtet hat, an der Oberfläche, während am Boden der Senkgrube Zersetzung stattfindet. Aehnlich verhält es sich im umgekehrten Falle.

Bezüglich des Gehalts der Carbolsäurepulver an Phenol gehen die Anforderungen weit auseinander. Letheby[22]) verlangt einen Gehalt von 20 Proc. im carbolsauren Kalk, weil er sonst nicht genügend wirksam sei. De Haen[23]) schlägt einen Gehalt des Desinfektionspulvers von 3 bis 5 Proc. an roher Carbolsäure vor. Nach den vom Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin[24]) gegebenen Desinfektionsvorschriften ist ein Gehalt von 1 Proc. Carbolsäure genügend; verwendet man carbolsaure Salze, so muss man dieselben mindestens im doppelten Verhältniss der Säure anwenden. Im Handel scheinen Desinfektionspulver, welche über 10 Proc. Carbolsäure enthalten, nicht vorzukommen; selten enthalten dieselben über 5 Proc. und in der Regel nur 1 Proc. Sie besitzen meistens eine blassrothe Farbe, welche durch eine allmählige Corallinbildung bedingt wird. Da diese Färbung vielfach als ein Merkmal für die Güte des Pulvers angesehen wird, so muss man frische Pulver stets mit etwas Fuchsinlösung färben.

Nach J. Muter[25]) wird bei englischen Abschlüssen gewöhnlich die Bedingung gestellt, dass das Carbolsäurepulver 10 (oder vielleicht 15) Proc. flüssige Carbolsäure (liquid carbolic acid) enthalten

---

[21]) „Deutsche Ind.-Ztg." 1870 S. 442. Wagner's Jahresber. 1870 S. 557.

[22]) Chem. News 1866 S. 267. Dingl. Polyt. Journ. CLXXXIII S. 225. Schweiz. Polyt. Zeitschr. 1867 S. 101. Polyt. Centralbl. 1867 S. 477. Chem. Centralbl. 1867 S. 156. „Deutsche Ind.-Ztg." 1867 S. 13. Wagner's Jahresber. 1867 S. 539.

[23]) Deutsche Ind.-Ztg. 1874 S. 312. Polyt. Centralbl. 1874 S. 800. Wagner's Jahresber. 1874 S. 836.

[24]) Ber. d. d. chem. Ges. III Dingl. Polyt. Journ. CXCVIII S. 350. Chem. Centralbl. 1870 S. 670. Deutsche Ind.-Ztg. 1870 No. 40. Wagner's Jahresber. 1870 S. 553.

[25]) Chem.-Ztg. 1890 S. 131.

Digitized by Google

soll, und häufig wird weiter gefordert, dass die Base nicht Kalk sein darf. Es ist widersinnig, diese Bedingung so aufzufassen, als müsse das Desinfektionspulver 10 oder 15 Proc. reines Phenol enthalten, in welchem Falle es viel zu theuer einstehen würde. Unter „liquid carbolic acid" versteht man keineswegs absolutes Phenol, das durch 5—10 Proc. Wasser verflüssigt ist, sondern die höheren Phenole des Kohlentheers (hauptsächlich Kresol), aus denen das Phenol selbst fast ganz entfernt ist. Kresol wird für ein ebenso gutes Antisepticum gehalten wie Phenol, vorausgesetzt, dass es in freiem Zustande vorhanden und namentlich nicht an Kalk gebunden ist. Dies sollte offen angeführt werden, wodurch vielen Streitigkeiten zwischen Fabrikanten, Sanitätsbeamten und Analytikern vorgebeugt würde. In einigen Distrikten wird auch verlangt, dass das Pulver 5 Proc. schweflige Säure enthalte, ohne dass der Zusatz „wirksam" (available) gemacht wird. Muter empfiehlt, in die Abschlusscontrakte die Bedingungen aufzunehmen, dass die Base des Pulvers aus Gips oder kieselhaltigen Stoffen bestehe, dass dasselbe einen gewissen Procentsatz an unverbundenen Theerphenolen (hauptsächlich Kresol) und, wenn gewünscht, an 5 Proc. wirksamer schwefliger Säure enthalte.

Für die Erzeugung guter Carbolpulver wurden folgende specielle Vorschriften empfohlen. Mac Dougall[26]) in Manchester brachte ein Pulver in den Handel, das aus einer Mischung von carbolsaurem Kalk mit schwefligsaurer Magnesia bestehen sollte; bei näherer Untersuchung dieses Pulvers fand aber Nessler[27]), dass dasselbe nur Spuren von Phenol enthielt und seiner Zusammensetzung nach nichts weiter war als gewöhnlicher Gaskalk. Schrader und Behrend[28]), welche zur Desinfektion der Abgänge pro Person und Tag 1 gr Phenol fordern, erzeugen ein Carbolsäurepulver, bestehend aus Kieselsäure mit 10 Proc. Phenol. Ziurek[29]) empfiehlt zur Darstellung von carbolsaurem Kalk 100 Theile gebrannten Kalk zu Pulver zu löschen und diesem 5 Theile Carbolsäure zuzusetzen. Dagegen warnen L. Hey-

---

[26]) Chem. News 1862 S. 271. Rép. chim. appl. 1862 S. 316. Polyt. Centralbl. 1862 S. 1001. Wagner's Jahresber. 1862 S. 544.

[27]) Dingl. Polyt. Journ. CLXXXIV S. 80. Polyt. Centralbl. 1867 S. 623. Deutsche Ind.-Ztg. 1867 S. 168.

[28]) Dingl. Polyt. Journ. CCX S. 134.

[29]) Dingl. Polyt. Journ. CCX S. 134.

Digitized by Google

denreich und F. Beilstein[30]) vor der Anwendung kalkhaltiger Mittel zur Desinfektion der Fäces; der Kalk versetzt den Inhalt der Aborte und Senkgruben in alkalische Reaktion, wodurch nicht allein durch Entbindung von Ammoniakgas deren Geruch erheblich vermehrt sondern auch eine viel grössere Zersetzlichkeit derselben verursacht wird. Pettenkofer[31]) erachtet es als eine Bedingung für genügende Desinfektion der Exkremente, dass dieselben bis zu ihrer Entfernung aus der Nähe der menschlichen Wohnungen sauer reagiren. Der Aetzkalk ist hiernach jedenfalls in der Menge, wie ihn Ziurek empfiehlt, nicht anzuwenden.

Unter dem Namen „Roth's Desinfektionspulver" bringt A. Roth in Ems ein dunkel-grau-braunes, stark nach roher Carbolsäure riechendes Pulver in den Handel, welches durch Vermischen von roher Carbolschwefelsäure mit Kieselguhr dargestellt ist.

Da nach Versuchen von E. Laplace im Koch'schen hygienischen Institut der freien Carbolschwefelsäure eine weitaus stärker desinficirende Kraft zukommt, als der Carbolsäure selbst, so untersuchte Warnecke[32]) das Roth'sche Präparat auf Phenolsulfonsäure und fand einen Gehalt an letzterer von 14,03 Proc., so dass das Fabrikat, welches nicht theurer ist, als der bisher übliche Carbolkalk, der höchstens 5 Proc. Carbolsäure enthält, von Warnecke als besonders wirkungsvoll empfohlen wird.

Es erübrigt an dieser Stelle noch, über die Bezeichnung „carbolsaurer Kalk" einige Worte hinzuzufügen. Was im Handel unter dieser Bezeichnung verkauft wird, ist stets nur ein Gemenge von Carbolsäure und Gips oder Kreide; der Name carbolsaurer Kalk ist daher nicht im wissenschaftlichen Sinne zu nehmen.

Ein sehr wirksames Carbolsäure-Desinfektionspulver hat sich J. F. Holtz[33]) in Berlin unter dem Namen „Phenolith" patentiren lassen. Holtz löst entwässerte Borsäure in Phenol, welches davon bis zu 40 Proc. seines Gewichts aufnimmt, indem sich eine

---

[30]) Vierteljahresschr. f. öff. Gesundheitspfl. 1881 S. 257. Wagner's Jahresber. 1881 S. 976.

[31]) „Cholera-Regulativ", München 1867. „Was man gegen die Cholera thun kann", München 1873.

[32]) Pharm. Ztg. 1888 XXXIII S. 412.

[33]) D.R.P. No. 6498. Chem. Ind. 1879 S. 161 u. 238. Ber. d. d. chem. Ges. 1879 S. 1140 u. 1736. „Chem. Ztg." 1879 S. 271. Wagner's Jahresber. 1879 S. 1036.

Digitized by Google

Masse von zäher Extraktconsistenz bildet. Durch Zusatz von Salzen, wie Kochsalz, Salpeter, Borax etc., lässt sich dieselbe in Pulver von hohem Carbolgehalt verwandeln. Die Carbolsäure erleidet dabei keine Veränderung.

Hin und wieder trifft man auch Desinfektionspulver, welche die Wirkungen der Carbolsäure mit denen des Chlorkalks in sich vereinigen. Ein solches Pulver, welches ich untersucht habe, bestand aus Gips, welcher wenige Procente Chlorphenol und Chlorkalk enthielt und blau gefärbt war. Offenbar war das Chlorphenol als Carbolsäure dem Pulver beigemischt worden und durch die Einwirkung des Chlorkalks in Chlorsubstitute übergeführt worden. Das färbende Prinzip waren wenige Procente Ultramarin. Das Pulver zeigte den penetranten, langanhaftenden Geruch der Chlorphenole und dürfte sich somit nur zur Desinfektion öffentlicher Bedürfnissanstalten und dergl. eignen, und zwar, wie V. Dianin[34]) gezeigt hat, besser wie reine Carbolsäure, da das Gemisch derselben mit Chlorkalk grössere antiseptische Wirkungen besitzt.

Carbolsäuretafeln etc.

Dieses früher sehr beliebte Desinfektionsmittel wurde zuerst von C. Homburg[35]) in den Handel gebracht. Die Carbolsäuretafeln bestehen aus Pappe, welche mit Carbolsäure vollgesogen ist, so dass sie fast das $1\frac{1}{2}$fache ihres eigenen Gewichts an roher Carbolsäure enthält, und zwar jeder Quadratfuss davon ungefähr 100 gr. Man kann danach leicht die Menge Carbolsäure bemessen, die man zur Desinfektion von Luft in geschlossenen Räumen etc. benutzen will. Die grosse Oberfläche, welche die Tafeln bieten, lässt die Carbolsäure rasch zur Verdampfung kommen, und es lässt sich durch Aufhängen derselben in Räumen die Desinfektion genau regeln. Crace Calvert[36]) bringt ähnliche Tafeln in den Handel, welche etwa 50 Proc. Phenol enthalten.

---

[34]) Chem. Centralbl. 1880 S. 689. Dingl. Polyt. Journ. CCXXXIX S. 166. Wagner's Jahresber. 1880 S. 740.

[35]) Dingl. Polyt. Journ. CCII S. 309. Polyt. Centralbl. 1871 S. 1582. Polyt. Notizbl. 1871 S. 318. Jahrb. f. Pharm. XXXVI S. 239. Deutsche Ind.-Ztg. 1871 S. 378. Wagner's Jahresber. 1871 S. 706.

[36]) Chem. News 1879 S. 38. Chem. Ind. 1879 S. 315. Wagner's Jahresber. 1879 S. 1036.

Digitized by Google

Ganz ähnliche Vorschläge haben sich G. W. Reye u. Söhne[37]) in Hamburg und Dr. W. Kubel[38]) in Holzminden patentiren lassen. Erstere nehmen 1 Theil Gips und 3 Theile Infusorienerde und rühren das Gemisch mit Wasser zu einem steifen Teig an. Daraus werden Tafeln geformt, welche beim darauffolgenden Brennen poröse Platten liefern, welche für Filtrirzwecke dienen können, oder, wenn sie mit Carbolsäure vollgesogen sind, zur Desinfektion benutzt werden sollen. Letzterer tränkt gleichfalls poröse Säulen oder Platten von Thon, Gips etc. mit Carbolsäure und empfiehlt, dieselben in Krankenhäusern, Aborten etc. aufzustellen.

An dieser Stelle wären schliesslich noch eine Reihe von Gebrauchsgegenständen zu erwähnen, mit deren Gebrauch man eine gleichzeitige Desinfektion oder antiseptische Wirkung verbinden will. Wir heben davon die nachstehenden besonders hervor, ohne indessen damit die Zahl derselben als erschöpft zu betrachten.

Carbolsäurepapier[39]), zum Desinficiren der Luft, zum Einpacken von frischem Fleisch etc. empfohlen, wird erzeugt, wenn man ein Gemenge von 5 Theilen Stearin, 5 Theilen Paraffin und 2 Theilen Carbolsäure bei gelinder Wärme schmilzt und mit dieser Flüssigkeit mittelst einer Bürste Papier bestreicht. Auf die Darstellung eines aseptischen und antiseptischen Papiers haben A. Grossich & P. Mateovich in Fiume ein D.R.P. No. 47428 vom 6. Juni 1888 genommen.

Carbolseife sollte 10 Procent Carbolsäure enthalten, verliert aber beim längeren Liegen immer etwas durch Verdunstung. Sie kann auf kaltem Wege dargestellt werden, indem man die sogenannte Talgkernseife hobelt, das Phenol in geschmolzenem oder besser verflüssigtem Zustand zusetzt und das Ganze längere Zeit hindurch heftig schlägt und knetet. Häufig schmilzt man auch die Talgkernseife und setzt ihr unter tüchtigem Umrühren, während sie noch flüssig ist, die Carbolsäure hinzu.

Nach dem engl. Patent vom J. Jeyes No. 16427 vom 4. Febr. 1885 geschieht die Fabrikation einer antiseptisch wirkenden Seife nach folgendem Verfahren:

Gastheer wird in einer gewöhnlichen eisernen Blase destillirt,

---

[37]) D.R.P. No. 9094 vom 30. Aug. 1879.

[38]) D.R.P. No. 9520 vom 4. Sept. 1879.

[39]) Journ. d. Pharm. 1873. Deutsche Ind.-Ztg. 1873 S. 18.

Digitized by Google

wobei man nach Entfernung des zuerst übergehenden Destillates die Hitze steigert, behufs Destillation der schwereren Oele, welche man direkt in einen Kessel fliessen lässt, in welchem sich erhitztes Cocosöl befindet. Nachdem caustisches Natron zugegeben ist, wird bis zur völligen Verseifung erhitzt, worauf man die Masse in die Formen fliessen lässt. Um die Löslichkeit der Masse zu erhöhen, kann man während der Darstellung Natriumsulfat und Carbonat zufügen.

Ein desinficirendes Waschblau bereitet D. Dunscombe[40]) durch Mischen von 16 Theilen Berlinerblau mit 1 Theil Borax und 1 Theil Gummi arabicum.

Von den desinficirenden Wirkungen der Carbolsäure macht man noch bei verschiedenen Anstrichmitteln Gebrauch. Bekannt ist das schon seit frühesten Zeiten übliche Bestreichen des den Einflüssen der Witterung oder der Fäulniss im Boden ausgesetzten Holzes mit Theer, sowie das Imprägniren von Eisenbahnschwellen und Telegraphenstangen mit Kreosotöl. Später hat dann Avenarius ein Anstrichmittel unter dem Namen Carbolineum in den Handel gebracht, das durch blosses Aufstreichen das Holz schützen sollte. Nach den Untersuchungen, die darüber in die Oeffentlichkeit gedrungen sind, besteht dies Mittel im Wesentlichen aus dem Anthracenmutteröl, dem geringe Mengen antiseptisch wirkender, anorganischer Salze, namentlich Chlorzink, zugesetzt worden sind. Es wird neuerdings ebenfalls von einer ganzen Reihe anderer Fabriken erzeugt. R. Avenarius[41]) hat kürzlich ein Patent auf Verbesserung dieses Präparates genommen, welches darin besteht, dass er das Steinkohlentheeröl leicht erwärmt und unter starkem Umrühren Chlor einleitet. Dadurch soll das Produkt klebriger, seine Entzündungstemperatur erhöht, das specifische Gewicht vergrössert und der dem Rohöl anhaftende unangenehme Geruch beseitigt werden. Es muss dahin gestellt bleiben, ob diese Wirkungen durch Behandeln mit Chlor zu erzielen sind, denn dies wird sich in erster Linie chlorirend auf die im Oel enthaltenen Phenole werfen, welche bekanntlich sehr leicht in Chlorverbindungen übergehen und durch ihren bekannten penetranten Geruch den des Carbolineums nur noch verschlimmern dürften.

---

[40]) Am. Pat. No. 259832. Wagner's Jahresber. 1882 S. 1059.

[41]) D.R.P. No. 46021 vom 24. April 1888.

Digitized by Google

Eine deckende Anstrichfarbe von gleichen Wirkungen stellt L. Horst[42]) in Linz a. Rh. her aus 5 bis 10 Theilen Phenol, 15 Theilen Braunstein, 10 Theilen Chlorcalcium, 50 Theilen China Clay, 20 Theilen Infusorienerde und 10 Theilen arab. Gummi oder Dextrin. Produkte von ganz vorzüglicher Beschaffenheit, welche sich auch zum Anstrich von Façaden etc. eignen, sind die „Chromalinfarben" der Firma Hartmann & Lucke in Mühlheim a. Rh., welche aus phenolhaltigen Theerölen hergestellt sind. Als Schutzanstrich für Schiffe, um das Ansetzen von Thieren und Pflanzen und dadurch eine Zerstörung der Schiffswände, soweit dieselben vom Wasser benetzt sind, zu verhüten, hat sich G. Benedict[43]) in Viareggio eine Composition patentiren lassen, welche als wirksamen Bestandtheil neben Carbolsäure noch andere Gifte enthält. Zu dem gleichen Zweck hat auch H. Schnitger[44]) in Köln eine carbolsäurehaltige Anstrichfarbe empfohlen.

[42]) D.R.P. No. 19217. Wagner's Jahresber. 1882 S. 1039.
[43]) D.R.P. No. 14428. Wagner's Jahresber. 1881 S. 946.
[44]) D.R.P. No. 24156. Wagner's Jahresber. 1883 S. 1173.

Digitized by Google

Nachweisung, Bestimmung und Prüfung der Carbolsäure und Carbolsäure-Präparate.

1. Reaktionen der Carbolsäure.

Der Nachweis der Carbolsäure in irgend einem Gegenstand gelingt in den meisten Fällen schon durch den Geruch derselben, der so charakteristisch ist, dass er nicht verwechselt werden kann. Indessen ist es häufig nicht möglich, diesen Geruch wahrzunehmen, weil er in irgend einer Weise absichtlich oder unabsichtlich maskirt ist und es ist auch der auf diese Weise erbrachte Nachweis kein einwurfsfreier. Man hat sich daher bemüht, auch für die Carbol säure eine Reihe von Reaktionen ausfindig zu machen, welche die Anwesenheit derselben in unzweideutiger Weise darthun. Es ist im Laufe der Zeit gelungen, eine Anzahl von Färbungserscheinungen und charakteristischen Niederschlägen ausfindig zu machen, welche mehr oder weniger geeignet sind, den Nachweis des Vorhandenseins von Carbolsäure sicher zu erbringen.

Wir geben in den nachfolgenden Zeilen eine Zusammenstellung der zur Identificirung der Carbolsäure in Vorschlag gebrachten Methoden, mit Angaben über ihre Genauigkeit und Zuverlässigkeit, soweit sie durch die Beobachtungen namhafter Forscher festgestellt worden sind.

Als sichere Reaktion auf Carbolsäure gab Runge[1]) an, mit der Lösung der Substanz einen Fichtenspahn zu imprägniren, worauf man beim Benetzen desselben mit Salzsäure oder Salpetersäure nach Verlauf von $^1/_2$ Stunde eine blaue, durch Chlorkalk nicht wohl zerstörbare Färbung erhält. Dieselbe entsteht noch, wenn die Carbol-

[1]) loc. cit.

Digitized by Google

säurelösung auf 300 Theile Wasser 1 Theil Carbolsäure enthält. Staedeler[2]) hält es für besser, den Spahn mit Carbollösung zu tränken, ihn einen Augenblick in verdünnte Salzsäure zu tauchen und ihn dann in die Sonne zu legen. Wagner[3]) macht indessen darauf aufmerksam, dass manche Fichtenspähne die Eigenschaft besitzen, sich mit Salzsäure in der Sonne blau, violett bis grün zu färben, ohne dass dieselben mit Carbolsäure in Berührung gekommen sind. Die Methode ist also nicht zuverlässig und liefert nur brauchbare Resultate, wenn ein gleichzeitig mit Salzsäure (ohne Carbolsäure) befeuchteter Spahn von demselben Fichtenholz sich nicht verändert.

Nach Tommaso Tommasi und Donnato Tommasi[4]) wird die durch Salzsäure allein öfters bewirkte Blaufärbung der Fichtenholzspähne dadurch aufgehoben, dass man der Salzsäure eine kleine Menge chlorsaures Kali zufügt. Die Blaufärbung beim Belichten des Stabes soll dann nach fünf Minuten eintreten und erst nach vielen Stunden verschwinden.

Eine weitere Reaktion der Carbolsäure hat Runge in ihrem Verhalten zu Eisenoxydsalzlösung gegeben. Dieselbe wird durch Carbolsäure unter Abscheidung eines gelben Niederschlags violett gefärbt. Nach Hesse[5]) ist diese Reaktion nicht empfindlich und tritt bei Anwesenheit von Alkohol nicht ein. Nach Landolt[6]) wird dieselbe schon bei Anwesenheit geringer Mengen freier Säure, sowie mehrerer neutraler Salze, wie Glaubersalz, schwefelsaures Kali etc. verhindert. Die äusserste Grenze für die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist nach demselben 1 Phenol auf 2100 Wasser; man muss aber dann schon dickere Schichten von Flüssigkeit beobachten, um die Färbung noch erkennen zu können. Nach Salkowski[7]) ist

---

[2]) Ann. Pharm. LXVII S. 360 u. LXXVII S. 17.

[3]) Journ. f. pr. Chem. LII S. 451.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. XIV S. 1834 und Staedel's Jahresber. 1881 S. 266.

[5]) Ann. Chem. CLXXXII S. 161.

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. IV S. 770. Dingl. Polyt. Journ. CCII S. 277. Polyt. Notizbl. 1871 S. 362. Chem. Centralbl. 1871 S. 725. Deutsche Ind.-Ztg. 1871 S. 434. Chem. News 1871 S. 217. Wagner's Jahresber. 1871 S. 779.

[7]) Zeitschr. f. analyt. Chem. XI S. 316.

Digitized by Google

schon $^1/_{2000}$ nicht mehr zu erkennen. Sarauw[8]) hat gefunden, dass ganz reines Phenol die Eisenchloridreaktion nur in mässig verdünnten Lösungen bewirkt, während andere Reagentien noch starke Reaktion ergeben. Nur kresolhaltiges Phenol giebt die Reaktion auch in verdünnteren Lösungen. Somit ist auch diese Methode wenig zuverlässig und eher zum Nachweis von Kresol in Phenol, als zur Erkennung von Phenol geeignet. Bekanntlich geben die gleiche Färbung auch andere Phenole und Salicylsäure; zur Unterscheidung des Phenols und Resorcins von der letzteren kann nach L. v. Itallie[9]) dienen, dass auf Zusatz von einem Tropfen Milchsäure bei Phenol und Resorcin die Blaufärbung in eine gelbgrüne übergeht, bei Salicylsäure dagegen bleibt die Färbung bestehen, oder wird auch bei grösserem Zusatz von Milchsäure höchstens etwas geschwächt. Zum gleichen Zweck verwendet Schweissinger[10]) einen Tropfen conc. Schwefelsäure. Nach Zusatz derselben tritt folgende Veränderung ein:

	Eisenchlorid	1 Tropfen H_2SO_4:
bei Salicylsäure	violettblau	farblos
„ Phenol	blau	harzgelb
„ Resorcin	„	gelbbraun

P. C. Plugge[11]) fand ein empfindliches Reagens auf Carbolsäure in Millon's Reagens (salpetrigsäurehaltige Quecksilberoxydulnitratlösung). Ausser der Reduktion zu Quecksilber tritt beim Versetzen der Flüssigkeit mit Carbolsäurelösung eine intensive Rothfärbung ein. Plugge konnte mit diesem Reagens noch $^1/_{60000}$, ja sogar $^1/_{200000}$ Carbolsäure nachweisen, nur ist dann grosse Vorsicht nöthig und ein Ueberschuss von salpetriger Säure zu vermeiden. A. Almén[12]) empfiehlt die gleiche Reaktion und verfährt folgendermaassen: 20 cc der zu prüfenden Lösung werden mit 5 bis 10 Tropfen Millon's Reagens versetzt, gekocht, und die gewöhnlich entstehende, gelbrothe Trübung von basischem Salz vorsichtig mit Salpetersäure beseitigt. Hierbei nimmt die Mischung eine prächtigrothe Farbe an, die nach

[8]) Ber. d. d. chem. Ges. XV S. 46.

[9]) Apoth.-Ztg. 1889 S. 99.

[10]) Arch. Pharm. CCXXII S. 686. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1885 S. 469.

[11]) Zeitschr. f. analyt. Chem. XI S. 173. Chem. Centralbl. 1872 S. 586.

[12]) Pharm. Journ. Trans. [3] VII S. 812. Arch. Pharm. [3] X S. 44. Staedel's Jahresber. 1877 S. 5.

Digitized by Google

kurzer Zeit noch intensiver wird. Mit dieser Reaktion, welche nach Almén die zuverlässigste und schärfste ist, sind noch Carbolsäuremengen von $^1/_{100\,000}$ nachweisbar. Salicylsäure giebt dieselbe Reaktion; um daher Carbolsäure neben der letzteren mit Sicherheit nachzuweisen, versetzt man die Lösung mit etwas Ammoniak und Natriumhypochlorid; enthält dieselbe nicht weniger als $^1/_{50\,000}$ Phenol, so tritt Blaufärbung, aber erst nach 24 Stunden ein.

Die Chlorkalkreaktion ist schon früher von Berthelot[13]), Lex[14]) und Salkowski[15]) angegeben worden. Letzterer setzt zu der zu prüfenden Flüssigkeit ca. $^1/_4$ Volum Ammoniak, dann einige Tropfen einer Chlorkalklösung (Filtrat von 1 Th. Chlorkalk auf 20 Th. Wasser) und erwärmt gelinde bis zum Kochen. Bei stärkerem Gehalt an Phenol tritt sofort Blaufärbung ein; bei geringerem Gehalt muss man einige Minuten bis $^1/_4$ Stunde stehen lassen. Zu starkes Erhitzen oder zu grosser Zusatz an Chlorkalk vernichten die Reaktion. Die Färbung ist bei geringem Phenolgehalt grün; beide, die blaue wie die grüne, gehen beim Zusatz von Säure in roth über. Nach Salkowski giebt die Reaktion, vorsichtig ausgeführt, noch eine sehr starke Färbung bei $^1/_{4000}$. E. Jacquemin[16]) empfiehlt zum qualitativen Nachweis von Phenol, als die weitaus empfindlichste Reaktion das Versetzen der zu prüfenden neutralen Flüssigkeit mit einigen Tropfen Anilin und unterchlorigsaurem Natron, wodurch eine blaue Färbung entsteht, veranlasst durch die Bildung von Erythrophensäure. Nach Phipson[17]) bildet sich aus einer ammoniakalischen Phenollösung unter dem Einfluss der Luft ein blauer Farbstoff, dem er den Namen Phenocyanin beigelegt hat.

R. Lex[18]) versetzt zur Erkennung der Carbolsäure die wässerige Lösung der fraglichen Substanz mit der Lösung eines Nitrits und säuert dann an; die Flüssigkeit nimmt eine gelbe Farbe an und bei grösserem Gehalt an Phenol scheiden sich daraus braune Oeltröpf-

---

[13]) Rép. chim. appl. I S. 284.

[14]) Ber. d. d. chem. Ges. III S. 458.

[15]) Zeitschr. f. analyt. Chem. XI S. 316. Jahrb. f. Pharm. XXXIX S. 94. Chem. Centralbl. 1873 S. 26. Wagner's Jahresber. 1873 S. 796.

[16]) Arch. Pharm. [3] VIII S. 47. Zeitschr. f. analyt. Chem. XV S. 367. Staedel's Jahresber. 1876 S. 249.

[17]) Ber. d. d. chem. Ges. VI S. 823.

[18]) Ber. d. d. chem. Ges. III S. 457. Zeitschr. f. Chem. 1870 S. 651. Bull. soc. chim. [2] XIV S. 348. Liebig's Jahresber. 1870 S. 538.

Digitized by Google

chen ab. Nach David Lindo[19]) giebt eine carbolsäurehaltige, wässerige Flüssigkeit beim Versetzen mit wenigen Tropfen Kaliumnitrits und einem Gemisch von 2 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil Wasser eine mehr oder minder intensive, magentarothe Färbung, je nach der Menge der anwesenden Carbolsäure. Statt des Nitrits verwendet J. F. Eykman[20]) wenige Tropfen Spiritus aetheris nitrosi, mischt dieselben mit etwa 1,5 cc der Lösung und versetzt vorsichtig mit Schwefelsäure; die Berührungszone der Schwefelsäure wird roth, auch wenn die betreffende Flüssigkeit nur 0,005 Proc. Phenol enthält. P. Mc. Evan[21]) giebt an, dass eine Lösung von 1 : 500 noch einen rosenrothen Ring vermittelst dieser Reaktion bewirkt; dagegen bemerkt die Redaktion von Wagner's Jahresbericht, dass dieselbe unsicher sei.

Nach J. F. Eykman[22]) soll eine andere Reaktion auf Phenol darin bestehen, dass man dasselbe in Eisessig löst und etwas Schwefelsäure zufügt, wodurch eine rothe Färbung entsteht; diese Reaktion soll zur Unterscheidung von Thymol, das eine blaue, Salicylsäure, Menthol und Borneol, welche keine Färbung geben, dienen. Crump[23]) und Guareschi[24]) haben gefunden, dass alkalisches Phenolat beim Erwärmen mit Chloroform Rosolsäure erzeugte. Nach letzterem können mit Hülfe dieser Reaktion noch minimale Mengen Carbolsäure nachgewiesen werden.

Nach Reimer und Tiemann[25]) beruht diese Reaktion gleichfalls auf der Bildung von Rosolsäure. A. Raupenstrauch[26]) hat dieselbe auch für andere Phenole und ähnliche Körper versucht und giebt folgende Reaktionen und Grenzen an:

Carbolsäure, blassrothe Färbung noch zu beobachten bei 1 : 60000.

o-Kresol, lilaroth, bis 1 : 80000.

---

[19]) Chem. News XXXVI S. 155 u. 179. Chem. Ind. 1878 S. 20.

[20]) New Remed. 1883 S. 340. Wagner's Jahresber. 1883 S. 513.

[21]) Pharm. Journ. Trans. 1885 S. 754. Wagner's Jahresber. 1885 S. 471.

[22]) Am. Drugg. XIII S. 1. Wagner's Jahresber. 1884 S. 494.

[23]) Chem. News XX S. 126. Zeitschr. f. Chem. N. F. V S. 717.

[24]) Ber. d. d. chem. Ges. V S. 1055. Chem. News XXVIII S. 180. Wagner's Jahresber. 1873 S. 800. Liebig's Jahresber. 1872 S. 404.

[25]) Ber. d. d. chem. Ges. IX S. 826.

[26]) Pharm. Ztg. 1888 XXXIII S. 737.

Digitized by Google

m-Kresol, orangeroth, bis 1 : 80000.

Thymol, purpurroth, bis 1 : 20000.

Guajakol, kirschroth, in violettblau übergehend, bis 1 : 100000.

Resorcin, kirschroth, bis 1 : 500000.

β-Naphtol, berlinerblau, bis 1 : 80000.

Danach ist also die Reaktion nicht direkt zur Identificirung von Phenol verwendbar.

Die zuverlässigsten Reaktionen auf Phenol sind die von Liebermann[27]) angegebene mit salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure und Landolt's[28]) Tribromphenolreaktion. Löst man 6 Proc. Kaliumnitrit in concentrirter Schwefelsäure und setzt die Lösung zu Phenol, welches durch Zusatz von einer Spur Wasser verflüssigt ist, so färbt sich die Flüssigkeit erst braun, dann grün und zuletzt königsblau in Folge der Bildung des sogenannten Liebermann'schen Phenolfarbstoffs. Fügt man zu einer wässerigen Lösung von Phenol Bromwasser, so entsteht sogleich ein weisser, flockiger Niederschlag von Tribromphenol $C_6H_2Br_3.OH$; bei ungenügendem Bromzusatz verschwindet anfänglich die Fällung. Wegen der Schwerlöslichkeit des Tribromphenols ist diese Reaktion ausserordentlich empfindlich. Landolt hat folgende Grenzen der Fällung festgestellt:

1 Phenol: 43 700 Wasser, sofortige sehr deutliche Trübung.

1 Phenol: 54 600 Wasser, keine sofortige Fällung, dagegen krystallinische Ausscheidung nach einigen Stunden.

1 Phenol: 57 100 Wasser, desgleichen.

Anilin und ähnliche Körper geben gleichfalls eine Fällung mit Bromwasser; man kann dieselben indessen leicht vom Phenol unterscheiden, wenn man den ausgewaschenen Niederschlag in einem Probirröhrchen mit Wasser übergiesst, etwas Natriumamalgam zufügt und schwach erwärmt. Giesst man dann die Flüssigkeit in ein Schälchen und säuert mit Schwefelsäure an, so tritt der charakteristische Geruch des Phenols hervor, und wenn seine Menge nicht zu klein ist, so scheidet es sich in kleinen Tröpfchen aus.

Weitere, aber unsichere Reaktionen sind zunächst die mit Salpetersäure, welche man ausführt, indem man 1 Vol. 25procentige

[27]) Ber. d. d. chem. Ges. VII S. 247.

[28]) Ber. d. d. chem. Ges. IV S. 770. Dingl. Polyt. Journ. CCII S. 277. Polyt. Notizbl. 1871 S. 362. Chem. Centralbl. 1871 S. 725. Deutsche Ind.-Ztg. 1871 S. 434. Chem. News 1871 S. 217. Wagner's Jahresber. 1871. S. 779.

Digitized by Google

Salpetersäure mit dem doppelten oder dreifachen Volum der wässrigen Phenollösung kocht, wodurch in Folge der Bildung von Pikrinsäure Braunrothfärbung eintritt. Schüttelt man nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit etwas wasserhellem Benzol, so geht die Pikrinsäure in dieses über und färbt es gelb. E. Polacci[29]) giebt als diejenige Reaktion, welche das Phenol am besten charakterisire, die braune Fällung an, welche beim Versetzen mit Schwefel und dichromsaurem Kali entsteht, eine Angabe, die indessen von J. Tasca-Lanza[30]) zurückgewiesen worden ist.

Die erwähnten Reaktionen sind zum grössten Theil allen Phenolen gemeinsam, und können daher nur ausnahmsweise zur Unterscheidung derselben von einander benutzt werden. Hierfür ist indessen der Boden noch wenig geebnet, und man wird wahrscheinlich auf die Intensität und den Ton der betreffenden Färbung etc. angewiesen sein. Vergleichende Versuche bezüglich des Verhaltens gewisser Reagentien gegen Thymol und Carbolsäure sind von E. Hirschsohn[31]) angestellt worden, welcher Folgendes darüber berichtet:

1. Millon's Reagens giebt mit wässeriger Thymollösung von der Concentration 1 : 1000 beim Kochen eine Trübung, dann rothviolette, beim Erkalten wieder trübe Lösung; bei einer Verdünnung von 1 : 16 000 tritt nur noch schwache Rothfärbung ein, bei 1 : 32 000 zeigt sich keine wahrnehmbare Reaktion mehr. Carbolsäure dagegen, welche mit demselben Reagens eine nach der Concentration mehr oder weniger prononcirte Rothfärbung zeigt, lässt sich noch in einer Verdünnung von 1 : 200 000 erkennen.

2. Chlorkalk und Ammoniak rufen in Tausendstel-Thymollösung beim Kochen Trübung und nach einiger Zeit Grünfärbung hervor, bei einer Concentration 1 : 2000 und 1 : 4000 zeigt sich nur noch Trübung; Carbolsäure zeigt unter denselben Bedingungen keine Fällung, sondern Grünfärbung, und zwar liegt die Grenze der Erkennbarkeit bei der Verdünnung 1 : 4000.

3. Von Chlorsoda (aus 1 Th. Chlorkalk, 20 Th. Wasser und 1 Th. Soda) zeigen 5 Tropfen auf 5 cc Thymollösung bei einer

[29]) Gazz. chim. ital. IV S. 8. Ber. d. d. chem. Ges. VII S. 360. Wagner's Jahresber. 1874 S. 870.

[30]) Ber. d. d. chem. Ges. VII S. 360.

[31]) Pharm. Journ. Trans. III. Ser. No. 576 S. 21—22. Ber. d. d. chem. Ges. XIV S. 2306.

Digitized by Google

Concentration von 1 : 1000 bis 1 : 32 000 eine Trübung, welche auf Zusatz von mehr Chlorsoda (5 cc) in den Lösungen grosser Verdünnung (16 000 bis 32 000) verschwindet. Carbolsäurelösungen geben eine Trübung, welche sich beim Schütteln mit mehr oder weniger intensiver Gelbfärbung löst. Wird mehr Reagens hinzugefügt, so vermehrt sich der Niederschlag und bleibt endlich bestehen, um schliesslich bei gesteigertem Zusatz wieder zu verschwinden.

4. Chlorwasser verhält sich gegen Thymollösung beinahe wie Chlorsoda; wird noch Ammoniak hinzugegeben, so färbt sich die concentrirtere (1 : 1000) Lösung blaugrün, die verdünntere mehr oder weniger grün. Carbolsäure zeigt dasselbe Verhalten, wie sub 3 angegeben. Thymol liess sich in einer Verdünnung von 1 : 10 000 bei Gegenwart von Carbolsäure entdecken.

5. Bromwasser reagirt gleichartig gegen die beiden Phenole; aber stärker gegen Thymol, welches bei 1 : 60 000 noch sogleich eine Trübung giebt, während eine solche mit Carbolsäure erst nach 24 Stunden eintritt.

6. Chlorgold (1 Tropfen auf 5 cc der fraglichen Lösung) ruft in Thymollösungen Trübung und grünschwarze Fällung hervor, deren Erscheinen mit steigender Verdünnung sich verzögert (1 Sec. bei 1 : 1000, 15 Min. bei 1 : 15 000). Bei Carbolsäure ist unter gleichen Bedingungen anfänglich keine Aenderung, und nach $^1/_2$ Stunde nur schwache Reaktion wahrzunehmen; auch bei einer Concentration der Carbolsäure von 1 : 20 braucht die Reduktion des Chlorgolds 3 Minuten. Desshalb könnte man das Reagens zur Erkennung von Thymol neben Carbolsäure (1 Vol. $^1/_{5000}$ Lösung auf 1 Vol. $^1/_{1000}$ Lösung) benutzen.

7. Chlorplatin wurde wie Chlorgold, aber unter Erwärmung verwendet; Thymol giebt Trübung, die selbst bei einer Verdünnung von 1 : 64 000 noch sichtbar ist; Carbolsäure bleibt selbst bei stärkerer Concentration (1 : 20) unverändert. Thymol kann daher mittelst Platinchlorid neben Carbolsäure in Verdünnungen bis zu $^1/_{20\,000}$ erkannt werden.

8. Salpetersäure (5 Tropfen mit 5 cc fraglicher Lösung aufgekocht). Thymol von der Concentration 1 : 1000 und 1 : 2000 wurde gelb und trübe, 1 : 2000 und 1 : 4000 hellgelb und durchsichtig, 1 : 16 000 und 1 : 32 000 schwach gelb und opalisirend. Carbolsäurelösungen derselben Stärke blieben klar, nur zeigte sich bei der Concentration 1 : 1000 nach dem Erkalten Trübung und Gelb-

Digitized by Google

färbung. Salpetersäure kann also zur Unterscheidung beider Antiseptica dienen.

Zur Unterscheidung des Phenols und seiner Homologen von Aldehyden hat J. G. Schmidt[32]) eine Reaktion angegeben. Dieselbe beruht darauf, dass eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung durch Aldehyde wieder gefärbt, durch Phenole dagegen nicht verändert wird.

Der besseren Uebersicht halber geben wir nachstehend eine Tabelle über die Empfindlichkeitsgrenzen der einzelnen Reaktionen auf Carbolsäure, zusammengestellt aus den vorstehenden Angaben und einer Mittheilung von E. Pollacci[33]).

Reagens	Beobachter	Empf. Grenze	Reaktion	Eintritt der Reaktion
Fichtenholzspahn und Salzsäure	Runge	1/300	Blaufärbung	Nach einig. St.
Eisenchlorid	Pollacci	1/2000	Violettfärb.	sogleich
-	Landolt	1/2100	-	-
Ammoniak und Chlorkalk	Pollacci	1/3000	Blaufärbung	-
-	Hirschsohn	1/4000	Grünfärbung	
-	Salkowski	1/4000	-	
Ammoniak und Chlorsoda	Almén	1/50 000	-	
Salpetersäure	Pollacci	1/6000	Gelbfärbung	
-	Hirschsohn	1/1000	-	
Bromwasser	Pollacci	1/15 500	weisse Fäll.	sofort
-	Hirschsohn	1/60 000	- -	nach 24 Stunden
-	Landolt	1/57 100	- -	nach einig. St.
Millon's Reagens	Plugge	1/200 000	Rothfärbung	
-	Almén	1/100 000	-	
-	Hirschsohn	1/200 000	-	
Schwefel und Kaliumbichromat	Pollacci	1/3000	braune Fäll.	
Geruch	Landolt	1/3800	noch deutlich	
Salpeteräther und Schwefelsäure	Eykman	1/20 000	rothe Zone	
Chloroform und caust. Alkali	Raupenstrauch	1/60 000	Rothfärbung	

[32]) Ber. d. d. chem. Ges. XIV S. 1848.

[33]) loc. cit.

Digitized by Google

2. Quantitative Bestimmung der Carbolsäure.

Für die quantitative Bestimmung des Phenols besitzen wir Methoden von grosser Genauigkeit, solange es sich ausschliesslich um Produkte handelt, die nur reines Phenol enthalten. Kommen darin aber auch die Homologen des Phenols vor, so wird die Untersuchung eine äusserst complicirte und man kann ruhig behaupten, dass zur Zeit eine Methode, welche die Bestimmung des Phenols in solchen Gemengen gestattet, nicht existirt. Wie wir gesehen haben, zeigen diese Homologen in ihrem chemischen Verhalten mit dem Phenole selbst die grösste Aehnlichkeit: sie bilden unter den gleichen Bedingungen die gleichen homologen Derivate, welche ihrerseits wieder unter sich die ausgesprochenste Uebereinstimmung in ihren Eigenschaften aufzuweisen haben.

Glücklicherweise ist es aber gerade wieder dieser Umstand, der uns in den meisten Fällen über diese Schwierigkeit hinweghilft, so dass eigentlich nur im Fabrikationsbetrieb häufiger die Frage an uns herantritt, zu untersuchen, wie viel wirkliches Phenol eine rohe Carbolsäure enthält. Darüber besitzt die Technik zwar rohe und unvollkommene Methoden, die aber gleichwohl einen annähernd sicheren Schluss gestatten, während sie als wissenschaftliche Methoden ziemlich ohne Werth sind. Wir werden in dem vorliegenden Abschnitt daher die quantitative Bestimmung des Phenols zunächst besprechen, und daran anschliessend die Untersuchung von phenolhaltigen Produkten und Gegenständen in ausführlicher Weise darlegen.

Gewichtsanalytische zuverlässige Methoden zur Bestimmung des reinen Phenols sind zur Zeit nicht bekannt, doch haben die titrimetrischen Verfahren einen solchen Grad von Vollkommenheit erreicht, dass sie nahezu als unübertrefflich in Genauigkeit bezeichnet werden können.

Landolt[1]) hat zuerst auf die Anwendbarkeit der von ihm entdeckten Reaktion von Bromwasser gegen Phenol zur Bestimmung des letzteren hingewiesen. Koppeschaar[2]) hat diesen Vorschlag

[1]) loco cit.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1876 S. 233. Dingl. Polyt. Journ. CCXXI S. 486. Wagner's Jahresber. 1876 S. 1002. The Analyst 1876 S. 116.

Digitized by Google

aufgegriffen und eine Methode ausgearbeitet, die eine rasche und sichere Bestimmung des Phenols in kürzester Zeit gestattet.

Nach Koppeschaar's eingehenden Untersuchungen fällt die Bestimmung schon hinreichend genau aus, wenn man sich direkt einer Lösung von Bromwasser bedient. Genauer und einfacher, sowie durch die Vermeidung des Bromgeruches weitaus angenehmer, soll das Verfahren sich ausführen lassen, wenn man das Brom im nascirenden Zustand nach Maassgabe der folgenden Gleichung auf das Phenol einwirken lässt:

$$5\,NaBr + NaBrO_3 + 6\,HCl = 6\,Br + 3\,H_2O + 6\,NaCl.$$

Folgendes ist der Wortlaut der Beschreibung der beiden Bestimmungsmethoden nach Koppeschaar:

I. Maassanalytische Bestimmung des Phenols mittelst Bromwasser.

Erfordernisse.

1. Eine Lösung von Natriumhyposulfit, in Volumstärke gleich einer Lösung von Jod, welche 5 gr im Liter enthält.
2. Eine filtrirte Lösung von Stärkemehl.
3. Bromwasser von solcher Stärke, dass 50 cc nach Zersetzung mit Jodkalium 18 bis 20 cc von der Lösung des Natriumhyposulfits erfordern. Das Bromwasser wird in Flaschen mit gut eingeriebenen Stöpseln von mindestens 500 bis 600 cc Inhalt aufbewahrt.
4. Eine Lösung von Jodkalium, die im Liter 125 gr enthält.

Ausführung der Analyse.

Man bereitet eine klare Lösung von der zu untersuchenden Probe von Phenol oder Kreosotöl durch Lösen von 4 gr zum Volum von 1000 cc, pipettirt davon 25 cc in einen Halbliterkolben mit gut eingeschliffenem Glasstopfen, füllt die Flasche schnell mit Bromwasser bis zur Marke, verstopft und schüttelt einige Zeit.

Bevor man das Bromwasser zufügt, pipettirt man 50 cc desselben in ein 5 cc der unter 4. erwähnten Jodkaliumlösung enthaltendes Becherglas.

Nach Verlauf einer Viertelstunde entleert man den Inhalt der Flasche in ein geräumiges, 10 cc der Jodkaliumlösung enthaltendes Becherglas und spült die Flasche zweimal mit Wasser in das Becherglas nach.

Digitized by Google

Schliesslich bestimmt man das ausgeschiedene Jod in dem Inhalte des grossen wie des kleinen Becherglases mit Hülfe der unter 1. erwähnten Lösung von Natriumhyposulfit, wobei man erst am Ende der Operation Stärkelösung zufügt und abliest, sobald die Blaufärbung nach Verlauf einiger Minuten nicht mehr wiederkehrt.

Berechnung.

Hat man zur Bestimmung 25 cc der Phenollösung angewandt, worin 0,1 gr der Probe, 475 cc Bromwasser hinzugefügt, zur Titrirung des Bromwassers 50 cc gebraucht und die ausgeschiedenen Jodmengen mit einer Natriumhyposulfitlösung von oben angegebener Stärke bestimmt, so wird die Berechnung sehr erleichtert durch den Gebrauch der Formel

$$(9{,}5\,a - b) \cdot 0{,}61753,$$

worin a die Anzahl cc der Natriumhyposulfitlösung angiebt, welche verbraucht wurden zur Bestimmung des Bromwasser-Titers, und b die Anzahl cc, welche dem Ueberschuss an Brom bei der Probe entsprachen. Die gefundene Zahl giebt die Anzahl der Procente Phenol in der untersuchten Probe an.

II. Maassanalytische Bestimmung des Phenols mittelst des Gemenges von Natriumbromid und Natriumbromat.

Erfordernisse.

1. Eine Lösung von Natriumhyposulfit, die in Volumstärke gleich ist einer 5 gr Jod im Liter enthaltenden Jodlösung.
2. Eine Lösung von $5\,NaBr + NaBrO_3$ von solcher Stärke, dass 50 cc, vermischt mit 10 cc der oben erwähnten Jodkaliumlösung und zersetzt durch 5 cc concentrirte Salzsäure, nach Verdünnung mit etwa 100 cc Wasser 86 bis 95 cc von der unter 1. erwähnten Lösung von Natriumhyposulfit bedürfen.

   Das Salzgemisch bereitet man durch Zersetzen einer ziemlich reinen Aetznatronlauge mit einem Ueberschuss von Brom, Abdampfen zur Trockene und Zerreiben des Rückstandes, falls man denselben nicht auf einmal zur Lösung bringt.

   Löst man davon 9 gr in 100 cc Wasser, so erhält man in der Regel eine zu starke Lösung, welche dann nach

Digitized by Google

vorgenommener Untersuchung durch Zusatz von Wasser leicht auf die richtige Stärke gebracht werden kann.

3. Eine filtrirte Lösung von Stärkemehl.
4. Eine Lösung von Jodkalium, 125 gr im Liter enthaltend.

Ausführung der Analyse.

Wenn der Titer des Gemenges von Natriumbromid und Natriumbromat nach angegebener Art bestimmt ist, bringt man 25 cc der Phenollösung, worin 0,1 gr der Probe, in eine Flasche mit gut eingeschliffenem Stopfen von etwa 250 cc Inhalt, fügt 100 cc der titrirten Lösung des Gemenges von 5 Na Br + Na Br O_3 und schliesslich 5 cc concentrirte Salzsäure zu. Dann verschliesst und schüttelt man die Flasche.

Nach etwa 15 Min. öffnet man dieselbe, lässt schnell 10 cc der unter 4. erwähnten Jodkaliumlösung einfliessen, verschliesst wieder und schüttelt einige Zeit.

Man spritzt jetzt den abgenommenen Stopfen in die Flasche ab und bestimmt das ausgeschiedene Jod mit der unter 1. erwähnten Natriumhyposulfitlösung unter Zufügung von Stärkelösung gegen Ende der Operation.

Berechnung.

Hat man nach dem genannten Verfahren eine Bestimmung von Phenol ausgeführt, wobei man 0,1 gr der Probe, 50 cc der Lösung des Salzgemenges 5 Na Br + Na Br O_3 zur Bestimmung des Titers mit Natriumhyposulfitlösung und 100 cc jener Lösung zur Zersetzung des Phenols verwandt hat, so wird ebenfalls die Rechnung sehr erleichtert, wenn man sich der Formel

$$(2\,a - b) \,.\, 0{,}61753$$

bedient, worin a und b die nämliche Bedeutung haben, wie in der vorigen Formel.

Aenderung der Ausführung der Analyse in besonderen Fällen.

Man erkennt leicht, dass es zweckmässig ist, bei Untersuchung von Proben, welche sehr wenig Phenol enthalten, ein Vielfaches von 4 gr Substanz abzuwägen und diese Quantität zu 1000 cc aufzulösen, wobei man nur Sorge zu tragen hat, dass in 25 cc nicht mehr als 0,1 gr reines Phenol enthalten ist.

Digitized by Google

Macht man in solchen Fällen nur diese Abänderung, so kann man sich doch der beiden Formeln bedienen, wenn man nur die erhaltene Zahl in demselben Maass erniedrigt, in welchem man beim Abwägen die 4 gr vervielfältigt hat.

Die gleiche Reaktion benutzt Paul Degener[3]) zur Bestimmung des Phenols in wässerigen Lösungen. Auf Zusatz von Bromwasser zu einer Phenollösung, welche in gesättigtem Zustand 5 Proc. Brom enthält, bleibt letztere zunächst klar, da das Tribromphenol in geringem Maasse in Wasser löslich ist. Alsdann erscheint die Flüssigkeit milchig getrübt und lässt schliesslich bei fortwährendem Agitiren einen schneeweissen, voluminösen, flockig-käsigen, aus sehr dünnen, verfilzten Nadeln bestehenden Niederschlag fallen, über dem die Flüssigkeit sich sehr klar absetzt. Sobald die nach der Gleichung

$$C_6H_5.OH + 3\,Br_2 = C_6H_2Br_3OH + 3\,HBr$$

erforderliche Menge Brom zugefügt ist, kann der geringste Ueberschuss davon durch Jodkaliumstärkepapier nachgewiesen werden; man erkennt ihn nach einiger Uebung auch momentan durch die bei einer hellblauen Unterlage besonders hervortretende gelbliche Färbung der klaren Flüssigkeit.

Es genügt, bei einem Phenolgehalt der Flüssigkeit bis zu 5 Proc. einen Tropfen einer Bromlösung, welche im Liter ca. 40 gr Brom enthält, überschüssig zuzusetzen, falls die Menge der titrirten Flüssigkeit 40 bis 50 cc nicht übersteigt. Um jene Menge Brom zu lösen, setzt man etwa die Hälfte seines Gewichts Bromkalium zu. Den Titer des Bromwassers bestimmt man, der verhältnissmässig leichten Zersetzbarkeit desselben wegen, täglich, resp. vor dem jedesmaligen Gebrauch in der Weise, dass man eine bestimmte Anzahl cc zu einer Lösung von Jodkalium laufen lässt und das ausgeschiedene Jod mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron von bestimmtem Gehalt titrirt.

Ueberschüssig zugesetztes Brom kann mit einer Lösung von reinem Phenol, welche im Dunkeln aufzubewahren und ihrer Veränderung halber häufiger zu prüfen ist, oder im Falle dieselbe nicht zur Verfügung steht, mit Jodkalium zurücktitrirt werden. Was die

---

[3]) Journ. f. pr. Chem. N. F. XVII S 390. Chem. Ind. 1878 S. 340. Chem. Centralbl. 1878 S. 631. Wagner's Jahresber. 1878 S. 1063. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1879 S. 488.

Digitized by Google

Reaktion auf Jodkaliumstärkepapier anbelangt, so ist nur eine sofort eintretende, deutliche Bläuung der betupften Stellen maasgebend. Eine geringe Färbung verschwindet meist wieder. Man nimmt von der auf ihren Gehalt an Phenol zu prüfenden Flüssigkeit nicht weniger als 10 und nicht mehr als höchstens 30 cc, falls die Lösungen nicht sehr verdünnt sind. Verbindungen, auf welche Brom ebenfalls einwirkt, wie schweflige Säure etc., sind vorher auf geeignete Weise zu entfernen.

Als eine weitere Modification des Koppeschaar'schen Verfahrens ist auch die Methode von E. Waller[4]) anzusehen, wozu erforderlich sind:

1. eine Lösung von reinem Phenol, 10 gr im Liter enthaltend, welche sich, im Dunkeln aufbewahrt, monatelang unverändert halten soll;
2. eine Lösung von Brom in Wasser;
3. eine gesättigte Lösung von Alaun in verdünnter Schwefelsäure (enthaltend 100 cc concentrirte Schwefelsäure in 1 Liter). Sie dient dazu, den entstehenden Niederschlag dichter zu machen, so dass er sich leichter absetzt.

Man giest 10 gr der zu untersuchenden Substanz ab und löst sie zu einem Liter in Wasser auf; nach dem Filtriren durch ein trocknes Filter bringt man 10 cc des klaren Filtrats in eine Stöpselflasche, setzt 30 cc der Alaunlösung zu und lässt nun aus einer Glashahnbürette so lange nach und nach Bromwasser zufliessen, bis sich kein Niederschlag mehr bildet und die Flüssigkeit eine gelbliche Farbe annimmt. Nach jedem Zusatz von Bromwasser muss gut geschüttelt werden, damit sich der Niederschlag nicht zusammenballt. Ist die Flüssigkeit schon von vornherein gelblich, was bei rohen Phenolen gewöhnlich der Fall ist, so kann man das Ende der Reaktion nur daran erkennen, dass sich bei weiterem Bromzusatz keine Trübung mehr zeigt.

Durch einen Vergleichsversuch mit 5 oder 10 cc der unter 1. aufgeführten Phenollösung stellt man gleichzeitig den Wirkungswerth des Bromwassers fest. Man stellt es so ein, dass man auf 10 cc der Phenollösung 30 cc Bromwasser gebraucht.

Giacosa[5]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass die besproche-

---

[4]) Chem. News XLIII S. 152. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1883 S. 272.
[5]) Zeitschr. f. Chemie 1882 S. 301.

Digitized by Google

nen Phenoltitrationsmethoden mit Bromwasser alle daran leiden, dass Brom leicht durch Verdampfen verloren gehen kann, und dass der Niederschlag stets etwas mehr Brom enthält, als dem Tribromphenol entspricht, was er darauf zurückführt, dass der Niederschlag beim Ausfallen Brom mit niederreisst. R. Benedikt[6]) hat aber gezeigt, dass sich bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf Phenol in der Kälte nicht Tribromphenol, sondern die Verbindung

$$C_6H_2Br_3.OBr,$$

Tribromphenolbrom, bildet. Weinreb und Bondi[7]) fanden die Bildung von Tribromphenolbrom bei der Titration mit Bromwasser bestätigt; dass Koppeschaar richtige Zahlen erhalten hat, erklären sie daraus, dass das Tribromphenolbrom beim Zusatz von Jodkalium Tribromphenolkalium bildet:

$$C_6H_2Br_3.OBr + 2KJ = J_2 + KBr + C_6H_2Br_3OK.$$

Demnach ist das Verfahren nur für reines Phenol brauchbar und würden bei Anwendung des von Koppeschaar vorgeschlagenen Salzes, $5NaBr + NaBrO_3$, anstatt Bromwasser allerdings genauere Zahlen erhalten werden müssen.

Th. Chandelon[8]) sucht den Verlust oder Mehrverbrauch von Brom dadurch zu umgehen, dass er keine wässerige, sondern eine alkalische Lösung von Brom anwendet, oder vielmehr statt des freien Broms unterbromigsaures Kali nimmt. Er vermeidet dadurch Bromverlust durch Verdampfung und hat weiter den Vortheil, dass das Tribromphenol in Lösung bleibt und desshalb nicht mehr Brom, als seiner Zusammensetzung entspricht, mechanisch mit niedergeschlagen oder chemisch gebunden wird. Schliesslich hält sich die Lösung des unterbromigsauren Salzes im Dunkeln, an einem kühlen Orte aufbewahrt, monatelang unverändert, so dass man nicht bei jeder Bestimmung genöthigt ist, den Titer von Neuem festzustellen, sondern denselben nur von Zeit zu Zeit zu controliren braucht.

Man bereitet die alkalische Bromlösung folgendermaassen: 14 bis 15 gr mit Alkohol gereinigtes Kalihydrat werden in einem Liter Wasser gelöst und nach und nach 10 gr Brom zugesetzt, dann mit

---

[6]) Lieb. Ann. CXCIX S. 127.

[7]) Monatsh. f. Chem. 1885 S. 506. Wagner's Jahresber. 1885 S. 470.

[8]) Bull. soc. chim. XXXVIII S. 69; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1883 S. 273; Wagner's Jahresber. 1882 S. 519.

Digitized by Google

Wasser soweit verdünnt, dass 50 cc der Lösung 0,05 gr Phenol entsprechen.

Die Bestimmung selbst erfolgt in dieser Weise: man bringt 50 cc der titrirten Lösung von unterbromigsaurem Natron in eine Porzellanschaale und giebt aus einer Bürette unter beständigem Umrühren von der zu untersuchenden Phenollösung so lange zu, bis sich die Flüssigkeit entfärbt. Die Reaktion ist beendet, sobald ein Tropfen der Lösung Jodkaliumstärke nicht mehr bläut. Bei concentrirteren Phenollösungen (3—5 Proc.) ist die Entfärbung unvollständig und muss man daher schon früher von Zeit zu Zeit mit Jodstärke prüfen. Bezeichnet man die Anzahl der verbrauchten cc mit a, so findet man den Procentgehalt der Lösung nach der Gleichung

$$a : 0{,}05 = 100 : x \text{ oder } x = \frac{5}{a}.$$

Die Methode, die in erster Linie für medicinische Zwecke bestimmt ist, giebt hinreichend genaue Resultate.

H. Beckurts[9]) hat gleichfalls werthvolle Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Carbolsäure als Tribromphenol geliefert. Er constatirt ebenfalls die Ungenauigkeit der Methode mit Bromwasser in Folge der Bildung von Tribromphenolbrom, und zeigt, dass man dieses in dem gebildeten Niederschlag mit Jodzinkstärkepapier nachweisen kann, welches nicht von Tribromphenol, aber von Tribromphenolbrom blau gefärbt werde. Er empfiehlt die Rückkehr zu dem von Koppeschaar gegebenen Verfahren, welches mit Hülfe der von K. Seubert[10]) vorgeschlagenen $^1/_{10}$-Normalbromkaliumlösung (5,939 gr BrK im Liter), $^1/_{500}$-Normalkaliumbromatlösung (1,6666 gr $KBrO_3$ im Liter) und ferner der $^1/_{10}$-Normalnatriumthiosulfatlösung und einer Jodkaliumlösung (125 gr im Liter) wie folgt ausführbar ist:

In eine mit gut eingeschliffenem Stöpsel versehene Flasche bringt man 25 bis 30 cc der Phenollösung (1 : 1000), je 50 cc der volumetrischen Bromid- und Bromatlösung, 5 cc concentrirte Schwefelsäure und schüttelt kräftig um. Nach 10 bis 15 Minuten fügt man 10 cc Jodkaliumlösung hinzu und titrirt das Jod mit $^1/_{10}$-Nor-

---

[9]) Arch. Pharm. [3] XXIV S. 561 bis 572. Chem. Ind. 1886 S. 286 und 287.

[10]) Arch. Pharm. [3] XVIII S. 321.

Digitized by Google

malnatriumthiosulfatlösung (1 cc der letzteren = 0,008 gr Brom, welche 0,00156 gr Phenol in Tribromphenol überführen).

Diese Bestimmungsart ist in allen solchen Fällen direkt anwendbar, wo es sich um wässerige Lösungen von reiner Carbolsäure oder Gemischen anderer Substanzen mit solcher handelt, aus denen die Carbolsäure leicht zu isoliren ist, wie z. B. in der officinellen Acid. carb. liquefact., in der Aqua carbolisata, in Verbandstoffen, bei Vergiftungen etc.

Eine neue maassanalytische Methode zur Bestimmung des Phenols, welche auf der Einwirkung von Jod auf alkalische Phenollösungen beruht, haben erst in jüngster Zeit J. Messinger und G. Vortmann[11]) angegeben. Bei der Einwirkung von Jod auf eine alkalische Lösung von Phenol werden auf 1 Mol. Phenol 6 Atome Jod gebraucht. Die Bestimmung geschieht in folgender Weise:

2 bis 3 gr des zu untersuchenden Phenols werden in Natron gelöst, so dass auf 1 Mol. Phenol mindestens 3 Mol. Natron vorhanden sind. Die Lösung wird auf 250 oder 500 cc verdünnt; von dieser Lösung bringt man 5 oder 10 cc (genau gemessen) in ein Kölbchen, erwärmt auf ca. 60° und lässt nun von einer $^1/_{10}$ normalen Jodlösung so viel hinzufliessen, bis die Flüssigkeit durch überschüssiges Jod stark gelb gefärbt ist, worauf beim Umschütteln ein hochroth gefärbter Niederschlag entsteht. Nach dem Erkalten säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, verdünnt auf 250 oder 500 cc, filtrirt einen aliquoten Theil (etwa 100 cc) ab und titrirt in demselben den Ueberschuss an Jod durch $^1/_{10}$ normale Natriumthiosulfatlösung zurück. Die verbrauchte Menge Jod mit dem Faktor 0,123518 multiplicirt, ergiebt die Menge an reinem Phenol.

Der Faktor berechnet sich aus dem Verhältniss:

$$\frac{1 \text{ Mol. Phenol}}{6 \text{ Atome Jod}} = \frac{93{,}78}{759{,}24} = 0{,}123518.$$

Die Genauigkeit der Methode und die Uebereinstimmung ihrer Resultate wurde von den Genannten durch eine Reihe von Beleganalysen erhärtet. Auch diese Methode ist nur anwendbar, wenn es sich um reines Phenol, nicht aber um ein Gemenge desselben mit Homologen, oder Oxysäuren, wie Salicylsäure etc. handelt.

---

[11]) Ber. d. d. chem. Ges. XXIII S. 2753.

Digitized by Google

3. Prüfung und Untersuchung carbolsäurehaltiger Substanzen.

Bei der Prüfung und Untersuchung carbolsäurehaltiger Materialien handelt es sich in der Regel um Kreosotöle oder wässerige Lösungen von Carbolsäure, auch um mancherlei Gebrauchsgegenstände, welche mit denselben versetzt worden sind, wie Desinfektionspulver, Verbandstoffe etc. und endlich bietet auch die gerichtliche und physiologische Chemie des öfteren Gelegenheit, Phenolbestimmungen auszuführen. Was speciell diese letzteren Fälle anbelangt, so kann es sich lediglich um die Abscheidung des Phenols handeln; die Bestimmung desselben erfolgt dann nach einem der bereits angegebenen Verfahren.

Was zunächst die Untersuchung der rohen Theeröle auf ihren Gehalt an Rohcarbolsäure, Theersäuren, wie man sich in der Technik ausdrückt, betrifft, so haben wir schon weiter vorn, bei der Besprechung der Methoden der Extraktion der Carbolsäure aus den Theerölen, eine ganz rohe Gehaltsbestimmung kennen gelernt. Die in Folgendem zu besprechenden Methoden zur Bestimmung der Rohcarbolsäure in Theerölen sind von grösserer Genauigkeit.

Nach Tidy's[1]) Verfahren zur Bestimmung der Theersäuren werden 100 cc des gut gemischten Oels destillirt, bis bei 315° nichts mehr übergeht. Das Destillat wird gut gemischt und mit 30 cc einer Natronlauge von 1 : 200 tüchtig geschüttelt. Dann kocht man die Mischung, lässt abkühlen und schüttelt wieder mindestens eine Minute. Dann giesst man das Ganze in einen Scheidetrichter, Fig. 22, wartet ab, bis die Schichten sich geklärt haben, zieht die Lauge unten ab, und behandelt das Oel noch zwei Mal mit je 20 cc Lauge von derselben Concentration. Die drei Laugen werden vereinigt und nach völliger Abkühlung durch einen Scheidetrichter von beigemengtem Oel getrennt; dann gut gekocht, um alles noch aufgelöste und suspendirte Oel zu entfernen, abgekühlt und mit etwa 35 cc einer verdünnten Schwefelsäure (1 : 3 Wasser) versetzt, bis die Lösung saure Reaktion zeigt. Man giesst das Ganze in einen Scheidetrichter, lässt wenigstens 2 Stunden stehen und trennt die Theersäuren von der Salzlösung. Die ersteren werden nun

[1]) Lunge, Ind. der Steinkohlentheerdest. S. 193.

Digitized by Google

in 20 cc Natronlauge von 1 : 200 und 10 cc Wasser aufgelöst, die Mischung gekocht, durch Asbest filtrirt, dieser mit nicht über 5 cc kochenden Wassers ausgewaschen und die Lösung in einem 100 cc-Mischcylinder völlig abkühlen lassen. Hierauf säuert man mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) an (10 cc werden genügen), lässt 2 Stunden in der Kälte stehen und liest dann die Procente an roher Carbolsäure ab. Mehrmalige Behandlung mit Lauge und gründliches Schütteln ist durchaus nöthig zur völligen Extraktion der Theer-

Fig. 22.

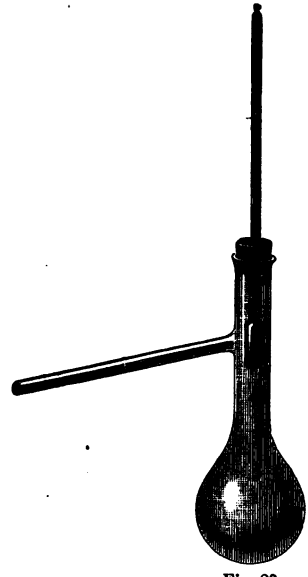


Fig. 23.

säuren; zur Abscheidung derselben ist die Schwefelsäure der Salzsäure vorzuziehen, weil, wegen des höheren specifischen Gewichts der Glaubersalzlösung, die Abscheidung der Phenole von derselben eine raschere und vollständigere ist. Völlige Abkühlung ist durchaus nothwendig, weil sonst Phenole gelöst bleiben; aus demselben Grunde muss die Anwendung von Wasser auf ein Minimum beschränkt werden.

Ein etwas anderes Verfahren schlägt Abel[2]) ein. 100 cc des Oels werden bis 300° C. destillirt. Das Destillat wird in einer

[2]) Lunge, Ind. der Steinkohlentheerdest. S. 194.

Digitized by Google

Flasche mit Glasstöpsel mit 20 cc Lauge von 1,21 spec. Gewicht versetzt und drei Stunden lang hin und wieder geschüttelt. Man giesst alles in eine Bürette mit Glashahn, welche als Scheidetrichter dient, nachdem man einige Tropfen Natronlauge hineingegossen hat, um den Raum über dem Hahn anzufüllen. Hierin lässt man 12 Stunden stehen und lässt die, die Säure enthaltende Lauge in einen Kolben fliessen, welcher einen 125 bis 150 mm langen, mit Cubikcentimetereintheilung versehenen Hals hat, in welchem man später die Theersäuren vollständig sammeln und ihr Volum ablesen kann. Das in der Bürette zurückbleibende Oel wird in die Flasche zurückgebracht und wieder mit 10 cc Natronlauge geschüttelt; die Lösung kommt zu der vorigen. Dabei geht ein wenig Oel mit, welches man durch Ausschütteln mit Aether entfernen könnte; aber es beträgt so wenig, dass man dies unterlassen kann. Zu der Lösung der Phenole in Natronlauge setzt man verdünnte Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion, indem man den Kolben dabei abkühlt. Dann giesst man hinreichend Quecksilber in den Kolben, um alle Theersäuren in den Hals desselben zu treiben, wo man ihr Volumen an dessen Graduirung ablesen kann. Abel lässt nun zur Unterscheidung der Carbolsäure und Kresylsäure von den andern Theersäuren eine Destillation dieser abgeschiedenen Carbolsäure in einem gewöhnlichen Fraktionirkölbchen Fig. 23 bis zu einer Temperatur von 232° folgen, welche aber, wie auch Lunge hervorhebt, wenig Werth hat, da die fraktionirte Destillation hier vollständig im Stich lässt. Letzterer schlägt auch vor, an Stelle des Kolbens mit graduirtem Hals einen etwas schlanken Mischcylinder von 100 cc oder eine Bürette zu verwenden, um die Anwendung des Quecksilbers ganz zu umgehen. Das Verfahren Abel's ist einfacher, und weniger mechanischen Verlusten ausgesetzt, wie das zuerst erwähnte. Vermuthlich werden dabei aber die Bestimmungen um eine Kleinigkeit zu hoch ausfallen, weil von der Entfernung des von der Lauge gelösten Oels Abstand genommen wird.

Bei uns in Deutschland wird der Gehalt der Theeröle an roher Carbolsäure in der Regel nach einem Verfahren bestimmt, welches Hager[3]) angegeben hat. Danach stellt man sich zuerst eine concentrirte Aetzkalilauge von 1,4 spec. Gew. her und mischt dieselbe

[3]) Pharm. Centralh. 1872 No. 3. Polyt. Centralbl. 1872 S. 551 Wagner's Jahresber. 1872 S. 675.

Digitized by Google

unter tüchtigem Umschütteln mit dem gleichen Volum 95proc. Weingeist. Diese Mischung scheidet sich wieder in 2 Schichten und man tröpfelt nun so lange destillirtes Wasser hinzu, bis bei sanftem Schütteln beide Schichten verschwinden. Hierzu reichen gewöhnlich $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasser hin. Von dieser klaren Kalilauge bringt man in eine graduirte, unten geschlossene Röhre von 50 cc 10 cc und darüber eine Schicht von ebenfalls 10 cc des zu untersuchenden Theeröls; man schüttelt um, erwärmt zum schwachen Sieden und fügt nach dem Erkalten ca. 20 cc Petrolbenzin zu. Nach tüchtigem Schütteln lässt man 24 Stunden absitzen, erwärmt nochmals gelinde, um etwaige adhärirende Benzintröpfchen an die Oberfläche zu treiben, und liest hierauf die Zunahme der Laugenschicht ab. Letzteres geht, namentlich von oben betrachtet, sehr gut, da der Benzinzusatz die Oelschicht dermaassen verdünnt hat, dass sie sich von der Lauge scharf trennt und auch eine andere Farbe als die letztere annimmt. Der Procentgehalt an roher Carbolsäure ergiebt sich durch Multiplikation der Anzahl Cubikcentimeter, welche die Lauge zugenommen hat, mit 10. Die Resultate dieser Methode sind hinreichend genau.

Einen Gehalt an Naphtalin, welcher in roher, käuflicher Carbolsäure (Kresol), in der Regel vorzukommen pflegt, bestimmt J. Muter[4]) wie folgt:

50 cc werden mit 200 cc 10proc. Aetznatronlauge geschüttelt, wobei die Säuren gelöst werden, während das Naphtalin oben schwimmt. Man lässt die untere Flüssigkeit ab, wäscht mit 5proc. Natron, filtrirt das Ganze rasch durch ein Schnellfilter, lässt abtropfen, spült das Naphtalin von dem Filter in ein kleines Becherglas mit Wasser und filtrirt nochmals durch zwei in einander steckende Filter von gleichem Gewichte. Nach dem Abtropfen trocknet man die Filter möglichst durch Pressen zwischen Fliesspapier, trennt sie und wiegt das Filterinnere nebst Inhalt, indem man das andere als Tara benutzt. Man erfährt so sehr annähernd den Gehalt an Naphtalin.

Casthelaz[5]) äussert sich folgendermaassen über die Untersuchung von roher und flüssiger, unreiner Carbolsäure:

„Rohe Carbolsäure" ist eine schwarzbraune oder schwarze Flüs-

---

[4]) Chem. Ztg. 1890 S. 132.

[5]) Lunge, Ind. des Steinkohlenth. III. Aufl. S. 342. Wagner's Jahresber. 1884 S. 491.

Digitized by Google

sigkeit, welche Phenole, Kresole, nicht verseifbare Oele, Naphtalin, Wasser, Schwefelammonium und organische Basen enthält. Der Procentgehalt an krystallisirbarer Säure wird nach der (später zu besprechenden) Methode von Lowe bestimmt. Die sogenannte „flüssige“ Carbolsäure (nicht zu verwechseln mit „verflüssigter“) enthält die angegebene Procentzahl an Kresolen, auf welche sie durch Zusatz der Rückstände von der Fabrikation der krystallisirten Säure eingestellt zu werden pflegt. Sie zeigt einen mehr oder weniger unangenehmen Geruch, herrührend von Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium oder organischen Basen. Die Schwefelverbindungen erkennt man leicht durch Schütteln mit Wasser und Zusatz von basischem Bleiacetat, welches einen mehr oder weniger reichlichen Niederschlag von Schwefelblei erzeugen wird. Die Tiefe der Farbe des rohen Phenols hängt von der Art des Waschens der rohen Carbolsäure vor dem Umdestilliren ab. Je mehr Basen darin geblieben sind, desto tiefer dunkel wird die Säure mit der Zeit. Die flüssigen Carbolsäuren von 95 und 90 Proc. enthalten 5 bis 10 Proc. Wasser.

Statt der gewöhnlichen Probe mit Natronlauge empfiehlt derselbe folgende Proben:

1. Man schüttle 50 cc der Flüssigkeit mit 50 cc Wasser; das Volum sollte fast gleich bleiben. Ist dies nicht der Fall, so enthält die Säure Alkohol, Glycerin oder carbolsaures Natron.
2. Man schüttle 50 cc der flüssigen Carbolsäure mit 50 cc Schwefelsäure aus gleichen Theilen Wasser und Säure bestehend. Eine eintretende kleine Volumverringerung der Carbolsäure entspricht ihrem Wassergehalt. Ist carbolsaures Natron zugegen, so ist die Volumverringerung bedeutender; die unlösliche obere Schicht zeigt die Menge der Kresylsäure etc. an.
3. Man mischt 100 cc der Carbolsäure mit dem gleichen Volum Natronlauge von 1,38 spec. Gew. und verdünnt mit Wasser auf 1 Liter. Hierdurch werden die nicht verseifbaren Produkte abgeschieden, das Naphtalin schwimmt in festem Zustande obenauf und kann gesammelt und gewogen werden.
4. 100 cc werden in einer tubulirten Retorte destillirt, wobei das Thermometer bis 1 cm vom Boden reicht. Man notirt

Digitized by Google

1. das übergekommene Wasser, 2. das ölige, zwischen 182 bis 190° destillirende, wesentlich aus Phenol bestehende Produkt, 3. den Procentgehalt der zwischen 190—205° übergehenden Fraktion = Kresole, 4. das in der Retorte Zurückbleibende.

Die Pharmacopoea germanica schreibt folgende Probe für die 90 procentige, rohe Carbolsäure vor: Man schüttle 9 Vol. Natronlauge von 1,079 — 1,08 sehr gründlich mit 1 Vol. der rohen Carbolsäure und lasse vollkommen absetzen; der unlösliche Theil, welcher oben auf schwimmt und flüssig oder halbflüssig ist, sollte nicht 10 Vol.-Proc. übersteigen. Das Gelöste wird aus der alkalischen Lösung durch Zusatz von Salzsäure wieder ausgeschieden, und sollte bei einer guten, nicht zu viel Kresol enthaltenden Waare in höchstens 30 Theilen Wasser löslich sein.

Nach Hager[6]) soll man die hochprocentige, nicht unter 85 Proc. enthaltende rohe Carbolsäure dadurch beurtheilen können, dass man 10 cc derselben mit 20 cc Glycerin schüttelt, vorsichtig erwärmt, wieder schüttelt und nun 6 bis 10 Stunden ruhig stehen lässt. Die untere, hellere Schicht ist eine Lösung der Phenole in Glycerin, während die obere, dunklere, aus den Verunreinigungen desselben besteht.

Natürlich lassen sich auch die angegebenen Extraktions-Methoden zur Bestimmung des Säuregehalts in roher Carbolsäure benützen. Der Gehalt an wirklichem Phenol lässt sich mit keiner derselben bestimmen, weil, wie Kleinert[7]) richtig bemerkt, die Kreosotöle und Rohcarbolsäuren des Handels Phenole enthalten, die über 200° sieden und sich gegen Reagentien doch wie Carbolsäure verhalten.

Eine auf colorimetrischem Prinzip beruhende Methode zur Bestimmung des Gehaltes von roher Carbolsäure ist von G. Leube jun.[8]) gegeben worden. Derselbe benützt hierzu die blaue Reaktion, welche die Carbolsäure mit Eisenchloridlösung giebt, und bereitet sich zu diesem Zweck eine Lösung von 1 Theil Eisenchlorid in 9 Theilen Wasser und versetzt als Vergleichsproben Lösungen von

[6]) Lunge, Industrie des Steinkohlenth. III. Aufl. S. 343.

[7]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1884 S. 1. Wagner's Jahresber. 1884 S. 493.

[8]) Vierteljahrsschr. für Pharm. XX S. 574. Dingl. Polyt. Journ. CCII S. 308. Polyt. Notizbl. 1871 S. 326. Chem. Centralbl. 1871 S. 675. Deutsche Ind.-Ztg. 1871 S. 466. Wagner's Jahresber. 1871 S. 778.

Digitized by Google

je 0,25, 0,20 und 0,15 gr reiner Carbolsäure in 10 cc Wasser mit je 10 Tropfen dieser Eisenflüssigkeit. Dann werden 5 gr der zu untersuchenden rohen Carbolsäure oder des Theeröls mit 100 cc Wassers tüchtig durchgeschüttelt und abgewartet, bis sich das Theeröl von der Lösung geschieden hat. Von der klaren Lösung werden 10 cc abpipettirt, mit 10 Tropfen der Eisenchloridlösung versetzt und mit den Probelösungen verglichen. Diese letzteren dürfen aber nicht früher vorbereitet werden, als bis die Probe der rohen Carbolsäure vorgenommen werden kann. Diese Probe ist indessen aus verschiedenen Gründen unzuverlässig und kann nur annähernde Resultate geben. Zunächst wird die Rohcarbolsäure einer ölhaltigen Flüssigkeit durch Wasser nur sehr schwer entzogen, und dann kann gerade eine Carbolsäure, welche arm an Kresol, aber reich an Phenol ist, nach den Beobachtungen von Sarauw das schlechtere Resultat geben.

Eine andere, übrigens eben so unzuverlässige Methode ist von Nietsch[9]) beschrieben worden, nachdem das gleiche Verfahren bereits sieben Jahre früher von Schaedler[10]) empfohlen worden war. Das Verfahren beruht auf der Ueberführung des Phenols in die Sulfosäure, Sättigen derselben mit kohlensaurem Baryt oder Blei, Abfiltriren vom ausgeschiedenen schwefelsauren Salz und Fällen des gelösten sulfosauren Salzes durch Schwefelsäure. Aus dem Gewicht des resultirenden schwefelsauren Bleis oder Baryts berechnet man die Menge der Sulfosäure und damit des Phenols. Da man es aber nicht in der Hand hat, die Sulfirung vollständig auf die Bildung von Monosulfosäure zu beschränken, so ist das Verfahren in keiner Weise zuverlässig.

Bei der Genauigkeit der Methode von Koppeschaar war es naheliegend, dieselbe auch für die Bestimmung der Theersäuren in Kreosotölen anzuwenden, umsomehr, als das Verhalten der Homologen des Phenols gegen Brom ein ganz analoges zu sein schien. In der That hat auch Koppeschaar[11]) selbst angegeben, dass man zu diesem Zwecke die betr. Oele in abgewogener Menge in einem Halbliterkolben mit warmem Wasser übergiessen solle, um die Phenole zu lösen. Nach dem Erkalten sollen sich dann die braunge-

[9]) Arch. der Pharm. [3] XIII S. 469. Chem. Centralbl. 1879 S. 400. Wagner's Jahresber. 1879 S. 1036.

[10]) Wagner's Jahresber. 1879 S. 1036.

[11]) loc. cit.

Digitized by Google

färbten, theerigen Substanzen an der Wandung des Gefässes abscheiden, so dass man im Stande sei, eine klare, farblose Lösung mit der Pipette herauszunehmen. Indessen machen Weinreb und Bondi[12]) mit Recht darauf aufmerksam, dass das Verfahren für Theeröl und rohe Carbolsäuren desshalb nicht anwendbar sei, weil denselben durch Wasser nicht alles Phenol entzogen wird; lässt man aber das Theeröl als solches auf Bromwasser einwirken, so schwimmt das erstere in Tropfen auf der Flüssigkeit, und die Reaktion tritt nur an deren Oberflächen ein.

Ganz die gleichen Bedenken macht auch Julius Tóth[13]) geltend und schlägt daher folgendes Verfahren vor: 20 cc der zu untersuchenden rohen Carbolsäure werden in ein Becherglas gegeben, mit 20 cc Kalilauge von 1,25—1,30 spec. Gew. versetzt (Natronlauge dürfte dieselben Dienste thun), gut durchgearbeitet und stehen lassen. Nach etwa $^1/_2$ Stunde wird mit Wasser auf ungefähr 250 cc verdünnt. Hierbei scheiden sich die öligen Bestandtheile der rohen Carbolsäure auf der Oberfläche aus und können durch Filtriren entfernt werden. Der Filterrückstand wird so lange mit lauwarmem Wasser ausgewaschen, bis sich keine alkalische Reaktion im ablaufenden Waschwasser mehr zeigt. Das Filtrat sammt Waschwasser wird mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion angesäuert und auf drei Liter gebracht. Von dieser Lösung mischt man 50 cc mit 150 cc einer Lösung von 2,04 gr bromsaurem Natron und 6,96 gr Bromnatrium in 1 Liter Wasser; schliesslich setzt man 5 cc conc. Salzsäure zu. Nach 20 Minuten versetzt man die Flüssigkeit mit 10 cc Jodkaliumlösung (125 gr KJ im Liter), lässt höchstens 5 Minuten stehen, fügt Stärkelösung hinzu und titrirt mit unterschwefligsaurem Natron.

Auch Beckurts[14]) weist darauf hin, dass die Tribromphenolmethode für Gemische, welche ausser Carbolsäure auch noch andere Phenole, namentlich Kresole enthalten, nicht anwendbar sei, weil die Annahme, das Brom wirke auf dieselben in analoger Weise wie auf das Phenol, eine irrige ist; in Folge dessen wird der Gehalt der rohen Carbolsäure an Phenolen stets erheblich, und zwar oft um 20 Proc. zu niedrig gefunden. Da es jedoch für die Verwerthung der rohen

[12]) loc. cit.

[13]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1886 S. 160. Wagner's Jahresber. 1886 S. 447.

[14]) loc. cit.

Digitized by Google

Säure in den meisten Fällen genügt, den Gehalt derselben an Phenolen, ohne Rücksicht auf deren Art, kennen zu lernen, so empfiehlt Beckurts zur Bestimmung derselben das folgende, nach der Methode von Crookes[15]) modificirte Verfahren:

Ein bestimmtes Volum roher Carbolsäure wird mit dem gleichen Volum Petroleumäther gemischt und mit 10 procentiger Natronlauge in einem graduirten Cylinder geschüttelt. Der Zusatz des Petroleumäthers bewirkt eine bessere, sichtbare und vollständige Scheidung der alkalischen Flüssigkeit von den Kohlenwasserstoffen schon innerhalb 10 Minuten. Aus dem in Natronlauge unlöslichen Antheil erfährt man nach Abzug des bekannten Volumens Petroleumäther den Gehalt der Säure an Neutralölen und harzigen Substanzen. Ein Theil der alkalischen Flüssigkeit wird in einem graduirten Cylinder mit Salzsäure übergossen und das Volumen der sich als Oel abscheidenden Phenole gemessen. Um die Abscheidung derselben vollständig zu machen, dampft man die alkalische Lösung vorher auf die Hälfte ihres Volumens ein, oder setzt derselben zur Erzielung einer gesättigten Flüssigkeit vorher Kochsalz zu.

Die sich abscheidenden Phenole sind mit Wasser gesättigt, da schon nach Zusatz eines Tropfens Wasser Trübung der klaren, öligen Flüssigkeit eintritt. Da nun Phenol ca. 33 Proc., Kresole dagegen nur ca. 15 Proc. Wasser ohne Trübung aufzunehmen im Stande sind, so kann man bei Unkenntniss des Verhältnisses zwischen Phenolen und Kresolen in dem Gemische der Phenole eine dem Wassergehalt der abgeschiedenen Probe berücksichtigende Correktion nicht vornehmen. Diese ist auch um so weniger erforderlich, als stets, selbst in der concentrirtesten Salzlösung, die wasserhaltigen Phenole in gewisser Menge gelöst bleiben und zwar ungefähr eben so viel, als Wasser von den Phenolen aufgenommen wird.

J. Muter und L. de Koningh[16]) weisen gleichfalls darauf hin, dass die für die Untersuchung der Gemische von Carbolsäure mit ihren Homologen gebräuchlichen Methoden zahlreiche Fehlerquellen enthalten, was auch besonders für das Verfahren von Koppeschaar gelten soll. Sie schlagen zur Untersuchung nachstehende Methode vor:

Prüfung von käuflicher Carbolsäure. a. Die Probe

---

[15]) Polyt. Notizbl. 1866 S. 175. Dingl. Pol. Journ. CLXXXI S. 78. Polyt. Centralbl. 1866 S. 891. Wagner's Jahresber. 1866 S. 710.

[16]) The Analyst 1887 S. 191. Durch Chem. Ztg. Rep. 1887 S. 238.

Digitized by Google

ist dunkel gefärbt. Man bringt 20 cc in den „Carbolimeter", füllt mit 5 proc. Natronlösung bis 100 cc auf, giebt noch 10 cc Benzol hinzu, verschliesst, kehrt die Röhre ein- oder zweimal um, taucht in kaltes Wasser und wiederholt das Schütteln und Kühlen, bis die Scheidung vollständig ist. Das Volum der unterhalb der 100 cc-Marke gebildeten dunklen Schicht giebt die in der Probe vorhandenen Theeröle etc. an. In der Voraussetzung, dass kein Ueberschuss von Wasser vorhanden ist, zieht man dieses Volum von 20 ab; das Produkt aus der Differenz und der Zahl 5 giebt den Procentgehalt der Probe. Ueberschüssiges Wasser ist nicht vorhanden, wenn sich die Probe in dem dreifachen Volum Benzol klar löst.

b. Die Probe ist nicht dunkler als heller Sherry. Löst sich die Probe fast klar in dem vierfachen Volum 5 proc. Natronlösung, so ist sie frei von Theerölen; löst sie sich nicht, so wird sie wie unter a behandelt, hierbei aber nur sehr wenig Benzol benutzt. Etwa vorhandenes überschüssiges Wasser wird bestimmt durch Schütteln von 20 cc der Probe im Carbolimeter mit 80 cc einer gesättigten Natriumchloridlösung und Beobachten der Volumverminderung.

Späterhin lieferte auch R. Williams[17]) eine umfangreiche Arbeit über das gleiche Thema, der wir auszugsweise das folgende entnehmen.

Nach den Erfahrungen von Williams enthält die zu Desinfektionszwecken dienende Carbolsäure des Handels in den meisten Fällen wenig wirkliches Phenol, besteht vielmehr der Hauptmasse nach aus Kresylsäure und noch höheren Homologen. Uebrigens soll Kresylsäure noch stärker antiseptisch wirken als Carbolsäure, was neuerdings von Delplanque[18]) zugleich mit der Beobachtung bestätigt worden ist, dass dieselbe dem Phenol an Giftigkeit weit nachsteht.

Das spec. Gewicht der käuflichen Carbolsäure liegt gewöhnlich zwischen 1,04 und 1,05. Häufig empfiehlt sich fraktionirte Destillation einer Probe und Bestimmung des Siedepunktes, spec. Gewichtes etc. der einzelnen Fraktionen. Charles Lowe destillirt

[17]) Journ. soc. chem. Ind. 1888 S. 826. Durch Chem. Ztg. Rep. 1889 S. 28.

[18]) Bull. thérap. d. Arch. der Pharm. 1888 S. 453.

Digitized by Google

1000 grains (1 grain = 0,0648 gr) aus einer Retorte ohne Kühlvorrichtung und sammelt, nachdem das Wasser übergegangen ist, von der nachfolgenden öligen Flüssigkeit zunächst 10 Vol.-Proc. und dann weitere 625 fluid-grains. Der Rückstand in der Retorte besteht hauptsächlich aus Kresylsäure und höheren Homologen. Die 625 fluid-grains, welche wechselnde Mengen von Carbol- und Kresylsäure enthalten, werden auf den Erstarrungspunkt untersucht. — Dieses Verfahren ist besonders für bessere Qualitäten flüssiger Carbolsäuren geeignet, leistet aber auch in vielen Fällen bei der gewöhnlichen käuflichen Säure, namentlich bezüglich der Bestimmung des Wassers, gute Dienste.

Neutrale Theeröle werden in der Carbolsäure hinreichend genau nachgewiesen und bestimmt, indem man eine Probe in einer graduirten Röhre mit dem zweifachen Volumen 10proc. Natronlauge schüttelt. Bei Abwesenheit von Theerölen erfolgt vollständige klare Lösung, bei Gegenwart derselben wird ihre Menge durch die Schicht unlöslicher Flüssigkeit angegeben.

Der Gehalt an Wasser schwankt ausserordentlich. Die zur Bestimmung desselben von Bach, wie von Muter und de Koningh vorgeschlagenen Methoden genügen nicht, und ist nur die Destillationsmethode zu empfehlen. — Käufliche Carbolsäure enthält zuweilen Schwefelwasserstoff, worauf bei der Prüfung stets Rücksicht genommen werden sollte. Der Procentgehalt lässt sich durch einfache Modifikation der bekannten Bleiacetatmethode ermitteln.

Für die Bestimmung der reinen krystallisirbaren Carbolsäure in einem rohen Phenolgemisch besitzen wir leider keine zuverlässige Methode. Ein in einer englischen Fabrik übliches Verfahren zur Bestimmung des Werthes eines Rohphenols in Bezug auf seine Verarbeitung zu krystallisirter Carbolsäure wird in der „Chemiker-Zeitung“ [19]) mitgetheilt. Danach werden 0,5 Liter der betreffenden Rohcarbolsäure aus der Retorte destillirt, und das Destillat, nachdem alles Wasser übergegangen ist, in trockenen Fläschchen von 25 cc Inhalt aufgefangen. Nach ihrer Füllung werden dieselben gut verkorkt und abgekühlt. Aus der Anzahl der Fläschchen, deren Inhalt hierbei krystallisirt, wird der Gehalt an reinem Phenol berechnet. Krystallisirten z. B. 10 solcher Fläschchen, so hatte die Carbolsäure 50 Proc. Es braucht nicht besonders hervorgehoben zu

[19]) Jahrg. 1884 S. 1338. Wagner's Jahresber. 1884 S. 465.

Digitized by Google

werden, dass dieses Verfahren ein sehr rohes ist und nur schwankende Resultate ergeben kann. Als Vergleichsprobe für den Fabrikbetrieb mag es immerhin einigen Werth besitzen.

In dieser Richtung macht auch Hager[20]) eine Angabe, die wohl für den speciellen Fall zutreffend gewesen sein mag, aber durchaus nicht als Norm aufzustellen ist. Nach ihm soll man die Menge der aus einer Rohcarbolsäure zu erwartenden krystallisirten Carbolsäure einigermassen berechnen können, wenn man von dem nach seiner (bereits erwähnten) Methode gefundenen Resultat an Rohphenol ein Sechstel der Volumprocentzahl abzieht.

Zu dem gleichen Zwecke verwendet man in den englischen Fabriken nach Lunge[21]) das folgende von Lowe herrührende Verfahren. Man destillirt 200 cc der Säure, deren spec. Gewicht 1,055 bis 1,070 betragen soll, aus einer Retorte ohne besonderes Kühlrohr und fängt das Destillat in graduirten Röhren auf. Zuerst kommt Wasser, dann Oel; wenn von letzterem abzüglich des Wassers 20 cc übergegangen sind, wechselt man die Vorlage, liest das Volum des Wassers ab und notirt sich, ob das Oel auf dem Wasser schwimmt, oder umgekehrt. Im ersteren Falle ist es leichtes Theeröl, im letzteren kann man es als eine Mischung von Wasser und Carbolsäure mit einem Gehalt von 50 Proc. an letzterer ansehen. Die nächste Fraktion fängt man auf, bis ihr Volum 125 cc ausmacht. In der Retorte bleiben dann nur noch Kresol und höhere Homologe desselben. Diese 125 cc, welche bis 198° übergehen sollten, enthalten krystallisirbare Carbolsäure und Kresol in verschiedenen Verhältnissen. Um die Mengen derselben approximativ festzustellen, bestimmt man den Erstarrungspunkt, welcher zwischen 15,5—24° C. liegen sollte und stellt nun eine Mischung von reinem Phenol und Kresol her, welche den gleichen Erstarrungspunkt zeigt. Besser ist es jedenfalls, gleich von Anfang an eine Reihe von Typen in verschiedenen Mengenverhältnissen herzustellen und mit diesen das erhaltene Produkt zu vergleichen. Der Erstarrungspunkt ist leichter festzustellen, wenn man ein Kryställchen krystallisirter Carbolsäure hineinwirft. Man kann auch das erhaltene Muster erstarren lassen und dann seinen Schmelzpunkt bestimmen. Sollte durch ein Uebermaass von Kresol das Erstarren des Musters ganz verhindert werden,

---

[20]) Pharm. Centralbl. 1872 No. 3.

[21]) Ind. des Steinkohlenth. III. Aufl. S. 340.

Digitized by Google

so muss man die Fraktion nochmals destilliren und darf dann nur bis 190° gehen.

Lunge bemerkt hierzu, dass diese Methode nur ein annäherndes Resultat ergeben könne, da im Theerkresol alle drei Isomere in wechselnden Mengen vorkommen. Aus demselben Grunde lassen sich die von ihm und Zschokke[22]) gegebenen Schmelzpunkte von Gemischen von reinem Phenol und Parakresol für diese Zwecke leider nicht verwenden.

Im Anschluss an die Untersuchung der Kreosotöle und der rohen Carbolsäure wollen wir nunmehr die Methoden besprechen, welche man bei der Prüfung der aus ihnen erzeugten Desinfektionspulver einzuschlagen pflegt. Die für diesen speciellen Fall üblichen Methoden gehen sämmtlich davon aus, dem betr. Pulver auf irgend eine Weise zunächst die rohen Theersäuren zu entziehen und dann in dem isolirten Gemisch den Gehalt an wirksamen Phenolen zu bestimmen.

Muter und de Koningh[23]) besprechen in ihrer bereits erwähnten Abhandlung auch die Prüfung der Carbolpulver. Sie geben zur Untersuchung nachstehende Methode an, die sich auf die folgenden Thatsachen stützt: 1) Phenol, Kresol und die Homologen lösen sich vollständig beim Schütteln in einer 5 proc. Lösung von Natronhydrat. 2) Flüssiges Phenol und Kresol sind unlöslich in einer gesättigten Natriumchloridlösung. 3) In Gegenwart eines genügenden Ueberschusses von Alkali kann selbst eine stark verdünnte Lösung ohne merklichen Verlust von Phenol oder Kresol eingekocht werden. 4) Theeröle und Naphtalin werden nur sehr wenig durch Alkali gelöst und können aus der Lösung durch Schütteln mit Benzol entfernt werden.

Werthbestimmung eines Carbolpulvers, in welchem die Base nicht Kalk ist. 100 gr des Pulvers werden mit 400 cc eines Gemisches von 9 Vol. Weingeist und 1 Vol. Holzgeist (methylated spirit) versetzt und 1 Stunde hindurch in Zwischenräumen 1—2 Minuten lang geschüttelt. Nach erfolgtem völligen Absetzen werden 300 cc der Flüssigkeit weiter verarbeitet. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man das Pulver mit Kleie mischt und in Soxhlet's Apparat mit der gerade hinreichenden Menge Spiritus

---

[22]) loc. cit.

[23]) loc. cit.

Digitized by Google

extrahirt. Die erhaltene Lösung wird mit 200 cc einer 5 proc. Natronlösung versetzt und das Gemisch auf die Hälfte des Volums eingedampft, wobei sich etwa vorhandene Theeröle oder Naphtalin ausscheiden, die durch Filtration entfernt werden. Das Filtrat wird auf ein 50 cc nicht übersteigendes Volum eingedampft, in eine besonders construirte, von kaltem Wasser umgebene Messröhre, den sogen. Carbolimeter, gebracht und mit Wasser nachgespült, so dass das Volum genau 65 cc beträgt. Die Messröhre fasst 110 cc, ist verschliessbar, am Boden weiter und von 65 cc vom Boden an verengt, so dass man 0,25 cc ablesen kann. Der erste Theilstrich ist bei 20 cc vom Boden, der zweite bei 65 cc, von wo an die feinere Graduirung von je 0,25 cc beginnt und sich bis 110 cc fortsetzt. Die Röhre ist weiter mit einem langen, möglichst dünnen Rührstäbchen versehen. Vor erstmaliger Benutzung des Apparates ist der durch das Volum des Rührstäbchens bedingte Zuschlag zu ermitteln.

Zu dem Röhreninhalt giebt man sehr vorsichtig und unter constantem Rühren 25 cc starke Salzsäure und darauf noch 1 Theelöffel Kochsalz. Alle Phenole steigen an die Oberfläche; ihr Volum giebt bei 60° F. (15,5° C.) den Betrag von, in 75 gr des Pulvers vorhandener käuflicher Carbolsäure. Zur Erlangung vollkommen genauer Resultate wäre das spec. Gew. des abgeschiedenen Phenols zu bestimmen und hiernach Correktur anzubringen.

Modifikation dieses Verfahrens für Pulver, welche Kalk als Base enthalten. Das Pulver wird in einer geräumigen Reibschale sehr sorgfältig mittelst Pistill und Spatel successive mit kleinen Mengen verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) verrieben, bis das Ganze schwach sauer reagirt, worauf man wie angegeben verfährt.

In Carbolpulvern, deren Basis aus Kieselsäure oder ähnlichen Stoffen besteht, bestimmt man häufig die Theersäuren durch Destillation in einer Retorte ohne Kühlvorrichtung. Abgesehen davon, dass die Resultate gewöhnlich etwas zu niedrig ausfallen, ist das Verfahren häufig auch zu langwierig. Williams[24]) untersucht nach einem Verfahren, welches dem von Muter und de Koningh[25]) veröffentlichten ähnelt. Eine grössere Menge, z. B. 600 grains, der Probe wird in einer verschlossenen Flasche mit 3000 grains starkem Alkohol unter häufigem Schütteln 1—2 Stunden lang digerirt,

[24]) loc. cit.

[25]) Chem.-Ztg. Repert. 1887. 11, 238. The Analyst. 1887 S. 191.

Digitized by Google

worauf man durch ein Doppelfilter filtrirt und $^2/_3$ des Filtrats in einer Porzellanschale mit 3000 grains 10proc. Aetznatronlösung verdampft, bis aller Alkohol vertrieben ist und die Flüssigkeit nur noch einige Hundert grains beträgt. Die Flüssigkeit wird nun in eine lange, enge, graduirte Röhre gebracht. War sie trübe, so muss sie zuvor filtrirt und nochmals concentrirt werden. Man giebt nun 100 grains starke Salzsäure hinzu, sättigt mit Kochsalz und lässt nach dem Mischen auf 60° F. (15,5° C.) abkühlen, worauf das Volum der Theersäuren abgelesen wird. Da das spec. Gewicht derselben gewöhnlich zwischen 1,04 und 1,05 liegt, so erhält man das Gewicht, wenn man dem Volum $^1/_{20}$ desselben zuaddirt. Man prüft noch weiter, ob die so erhaltenen Theersäuren sich in dem zweifachen Volum 10proc. Natronlösung klar lösen. In Fällen, wo die Theersäuren in den Pulvern an Kalk gebunden, wird das Verfahren, wie leicht verständlich, in entsprechender Weise modificirt.

Die bisher erwähnten Methoden zur Prüfung der Theeröle, der rohen Carbolsäure und der Carbolpulver hat W. W. Staveley[26]) einer kritischen Untersuchung unterworfen und äussert sich über deren Brauchbarkeit folgendermaassen:

„In fast allen Fällen, wo Alkali zum Lösen der Phenole dient, wird eine ungenügende Menge desselben genommen. Beispielsweise bringt man nach einer sehr viel benutzten Methode 5 cc der Probe in eine graduirte Röhre, setzt allmählich das zweifache Volum einer 9proc. Aetznatronlösung zu, schliesst die Röhre und schüttelt gut. Die Theersäuren sollen hierbei durch das Alkali gelöst werden. Beim Stehen bilden die neutralen Oele allmählich eine getrennte Schicht, welche, je nachdem das Gemisch aus den leichten oder schweren Theerölen besteht, ober- oder unterhalb der anderen Schicht steht. Durch das Volum dieser Oelschicht wird die Grösse der Beimengung angezeigt. Es ist auch gebräuchlich, Benzol oder Petroleumäther zuzufügen, um das Abscheiden der Oelschicht zu erleichtern und ihr Volum genauer ablesen zu können."

„Die angewendeten 10 cc Natronlösung enthalten nur 1 gr NaOH, äquivalent 2,35 gr wasserfreies Phenol oder 2,70 gr wasserfreies Kresol. Da die käufliche rohe Carbolsäure hauptsächlich aus Kresylsäure und ihren höheren Homologen mit 12—16 Proc. Wasser besteht, so kann man annehmen, dass 1 gr NaOH annähernd 3 gr

[26]) Chem.-Ztg. 1889 S. 1126.

Digitized by Google

Theersäuren oder rohe Carbolsäure entspricht. In dem erwähnten Verfahren verwendet man also nur die zur Bindung von 3 gr Theersäuren genügende Menge Alkali, während sich die nicht gebundenen Säuren in dem Petroleumäther oder Benzol lösen. Die Methode ist also nur anwendbar für Theersäuren, welche weniger als 60 Proc. rohe Carbolsäuren enthalten. Man könnte einwenden, dass, da gewöhnlich zur Trennung der beiden Schichten Petroleum verwendet wird und Kresol in Petroleum in Gegenwart von Wasser unlöslich ist, das Verfahren doch genaue Resultate geben dürfte. — Dem ist aber nicht so; Kresol ist allerdings in Petroleum in Gegenwart von Wasser unlöslich, es löst sich aber vollständig in Petroleum, das 10—20 Proc. Kohlentheeröle enthält. Die höheren Homologen des Kresols sind ganz löslich in Petroleum, selbst in Gegenwart grosser Mengen Wasser. Ein weiteres Bedenken gegen obige Prüfung ist, dass das in der rohen Carbolsäure vorhandene Wasser, indem es durch die Alkalilösung aufgenommen wird, als Carbolsäure erscheint. Die erwähnte Methode bietet auch für qualitative Prüfung keine Sicherheit, denn eine Probe von destillirtem Kresol, das 2—3 Proc. Naphtalin enthält, giebt beim Mischen mit dem doppelten Volum einer 10proc. Aetznatronlösung eine vollkommen klare Lösung."

„Brauchbarer wird die Methode, wenn man die zu untersuchende Probe mit dem vierfachen Volum 10proc. Natronlösung schüttelt, die resultirende Alkalilösung abzieht und mit verdünnter Säure neutralisirt. Die so erhaltene Säurelösung wird mit einer gemessenen Menge Benzol (nicht Petroleum) versetzt, geschüttelt und dann der Ruhe überlassen. Nach erfolgtem Absetzen wird abgelesen."

„Derselbe Fehler zeigt sich bei der Untersuchung von Carbolpulvern. Nach einem kürzlich von R. Williams[27]) beschriebenen Verfahren soll man 600 grains (1 grain = 0,0648 gr) der Probe in einer verschlossenen Flasche mit 3000 grains starkem Alkohol unter häufigem Schütteln 1—2 Stunden lang digeriren, worauf man durch ein Doppelfilter filtrirt und $^2/_3$ des Filtrats in einer Porzellanschale mit 300 grains 10 proc. Aetznatronlösung verdampft, bis aller Alkohol vertrieben ist und die Flüssigkeit nur noch einige Hundert grains beträgt etc. — Die angewendeten 300 grains = 19,44 gr 10proc. Natronlösung enthalten 1,94 gr NaOH. Wie oben bemerkt,

[27]) loc. cit.

Digitized by Google

ist 1 gr NaOH äquivalent 2,70 gr wasserfreiem Kresol oder annähernd 3 gr rohen Theersäuren. Die 1,94 gr NaOH sind also äquivalent 5,2 gr wasserfreiem Kresol oder 5,8 gr rohen Theersäuren. Da nur $^2/_3$ der Probe behandelt werden, so würde dies für das ursprüngliche Pulver äquivalent sein 20 Proc. wasserfreiem Kresol oder 22,5 Proc. rohen Carbolsäuren. Bei der Untersuchung von Carbolpulvern mit grösserem Gehalt an Theersäuren ist es also rathsam, die Menge des Alkalis zu vergrössern."

„J. Tóth[28]) behandelt 20 cc rohe Carbolsäure mit 20 cc Kalilösung von 1,250—1,300 spec. Gew. Diese 20 cc vom spec. Gew. 1,250 würden 5,65 gr K_2O enthalten, entsprechend 11,2 gr wasserfreiem Phenol oder 12,9 gr wasserfreiem Kresol. Tóth verdünnt das Gemisch auf 250 cc; es ist daher sehr wahrscheinlich, dass in Gegenwart leichter Kohlenwasserstofföle etwas von den freien Phenolen ungelöst oder in den Kohlenwasserstoffen suspendirt bleibt. Es ist nicht einzusehen, warum Alkali von der Stärke 1,250 bis 1,300 spec. Gew. genommen werden sollte. Concentrirtes Natrium- oder Kaliumkresylat löst grosse Mengen Kohlenwasserstofföle."

„Zur Bestimmung des Wassergehaltes in rohen Carbolsäuren ist die Methode von Bach und ebenso diejenige von Muter und Koningh[29]), welche im Schütteln der Probe mit dem vierfachen Volum Benzol in Gegenwart einer gesättigten Chlornatriumlösung besteht, nicht zulässig, wie auch bereits R. Williams angegeben hat. Weit bessere Resultate erhält man, wenn man die Chlornatriumlösung durch eine gesättigte Chlorcalciumlösung ersetzt. Ich selbst arbeite seit einiger Zeit nach einem Verfahren, welches ebenso gut anwendbar wie die Destillation und weit bequemer als letztere ist. Man versetzt 50 cc rohe Carbolsäure mit 30—50 cc Benzol und schüttelt das Gemisch in einer Bürette mit 30 cc einer 50proc. Schwefelsäure. Bei raffinirten oder destillirten Kresylsäuren ist der Zusatz von Benzol nicht unbedingt nothwendig, indess empfiehlt er sich dennoch. Diese Methode erweist sich sehr brauchbar für die Laboratorien der Theerfabriken."

„Bei vielen Verfahren zur Bestimmung der Theersäuren in Kreosotölen wird der oben gerügte Fehler gleichfalls gemacht, also zu wenig Alkali genommen. So wird nach der in England viel

---

[28]) loc. cit.

[29]) loc. cit.

Digitized by Google

angewendeten Methode von Tidy das Destillat von 100 cc Kreosotöl in 3 Operationen mit zusammen 70 cc Natronlösung vom spec. Gew. 1,200 behandelt, worauf man die Theersäuren aus der Lösung mittelst Schwefelsäure abscheidet und sodann wieder in 20 cc Aetznatronlösung vom spec. Gew. 1,200 und 10 cc Wasser löst. Das Gemisch wird sodann gekocht. — 20 cc der Natronlösung enthalten 4,23 gr NaOH. Nehmen wir, wie oben, 1 gr NaOH gleichwerthig mit 3 gr Theersäuren, so entspricht die angewendete Natronmenge 12,69 gr Theersäuren. Jede Probe Kreosotöl, welche mehr als 12—13 Proc. Theersäuren enthält, würde bei der Prüfung nach dieser Methode einen geringeren Procentgehalt ergeben, als sie thatsächlich besitzt; ein Theil der freien Phenole wird beim Kochen mit dem Dampfe entweichen. Natürlich genügt die Quantität Natron (20 cc) für diejenigen Zwecke, für welche das Verfahren von Dr. Tidy bestimmt ist, denn in seiner Beschreibung wird nur die Forderung gestellt, dass das Oel nach dem Verfahren bis 8 Proc. Theeröle enthalten soll. Für viele Verwendungen aber, besonders zur Herstellung von Flüssigkeiten für sanitäre Zwecke, werden Kreosotöle mit 20—50 Proc. Theersäuren in grossen Mengen an den Markt gebracht. Es sind Fälle bekannt, in denen die Käufer die Forderung stellten, dass die Oele bei der Prüfung nach Dr. Tidy's Methode 20 Proc. und mehr Theersäuren enthalten müssten."

„Eine Ausstellung, zu welcher Tidy's Methode herausfordert, ist, dass keine Rücksicht genommen wird auf diejenige Menge Theersäuren, welche sich beim Neutralisiren in dem Natriumsulfat lösen wird. Von letzterem sind ungefähr 150 cc vorhanden, welche mindestens 1 gr der rohen Theersäuren, in vielen Fällen mehr, lösen."

„Es ist sehr zu bedauern, dass die Untersuchung von roher Carbolsäure und Kreosotölen so unsystematisch erfolgt. Dies beruht auf der Unbestimmtheit des Ausdruckes „rohe Theersäuren." Viel zweckmässiger wäre es, die Resultate stets auf wasserfreie Phenoloide zu berechnen."

Wie man aus dieser Darlegung ersieht, macht sich, wenn irgend wo, hier vor Allem die Nothwendigkeit zur Schaffung einheitlicher Analysenmethoden geltend, denn diese Unsicherheit muss schliesslich zu einer heillosen Verwirrung der Begriffe, sowie zu mancherlei unangenehmen Differenzen im geschäftlichen Leben führen.

Für die Untersuchung der verflüssigten Carbolsäure auf Wassergehalt sind eine Reihe von Methoden in Vorschlag gebracht

Digitized by Google

worden, welche grösstentheils auf physikalischem Prinzip beruhen. Hat man es mit einer Lösung von reiner Carbolsäure zu thun, so liefert die Tribromphenolmethode die genauesten Resultate und dürfte sich wohl auch zweifellos in der kürzesten Zeit ausführen lassen. Da aber die Ursache der Verflüssigung auch ein grösserer Gehalt an Kresolen sein kann, so ist die Methode nicht in allen Fällen zuverlässig. Man wird desshalb häufiger auch in die Lage kommen, eine der folgenden Methoden zur Anwendung bringen zu müssen.

Muter und de Koningh[30]) geben an, dass sich die Carbolsäureprobe in dem 4fachen Volum einer 5proc. Natronlösung klar lösen müsse, und dass sich beim Schütteln mit conc. Kochsalzlösung ihr Volum nicht vermindern dürfe. Mit Bromwasser muss die Probe einen fein geronnenen Niederschlag geben, ohne Neigung an den Wänden festzukleben.

Eine andere Methode ist von H. Hager[31]) angegeben worden, welche darauf beruht, der Probe durch Schütteln mit Chlorcalcium das Wasser zu entziehen. Die Volumdifferenz vor und nach dem Schütteln giebt den Wassergehalt der Säure an.

Schlickum[32]) gründet ein Verfahren auf die Volumzunahme, welche verflüssigte Carbolsäure beim Schütteln mit dem gleichen Volumen Wasser erfährt. In einem genau graduirten Cylinder werden genau 10 cc der zu prüfenden Säure mit genau 10 cc Wasser bei 20° C. geschüttelt und nach dem Absetzen das Volumen der unteren Säureschicht abgelesen. Eine Mischung aus:

Absol. Phenol	Wasser	Ergiebt eine Höhe der unteren Säureschicht von	Absol. Phenol	Wasser	Ergiebt eine Höhe der unteren Säureschicht von
100	5	12,60 cc	100	17	11,10 cc
100	6	12,45 -	100	18	11,00 -
100	7	12,30 -	100	19	10,90 -
100	8	12,10 -	100	20	10,80 -
100	9	12,00 -	100	21	10,70 -
100	10	11,85 -	100	22	10,60 -
100	11	11,70 -	100	23	10,50 -
100	12	11,60 -	100	24	10,40 -
100	13	11,50 -	100	25	10,30 -
100	14	11,40 -	100	30	9,80 -
100	15	11,30 -	100	36	9,00 -
100	16	11,20 -			

[30]) loc. cit.

[31]) Commentar zur Pharm. germ. Bd. II S. 81.

[32]) Pharm. Ztg. 1884 S. 794.

Digitized by Google

Nach Beckurts[33]) liefert das Verfahren zwar exakte Resultate, hat aber den Nachtheil, dass dabei sehr kleine Volumdifferenzen gemessen werden müssen, da schon Unterschiede von kaum 1 cc Differenzen im Wassergehalt bis zu 10 Proc. entsprechen. Aus diesem Grunde schlug Vulpius[34]) eine neue Methode vor, welche auf das Verhalten des reinen und wasserhaltigen Phenols gegen Schwefelkohlenstoff gegründet ist. Wasserfreies Phenol mischt sich mit Schwefelkohlenstoff zu einer klaren Flüssigkeit, während wasserhaltige Säure darin eine Trübung hervorruft, zu deren Aufhellung um so mehr Säure erforderlich ist, je mehr diese Wasser enthält. Man verfährt bei Ausführung dieser Probe so, dass man in einen verschliessbaren Mischcylinder 10 cc Schwefelkohlenstoff bringt, und demselben bei genau 20° C. so lange verflüssigte Carbolsäure zusetzt, bis nach dem Umschütteln die anfangs entstandene Trübung sich völlig geklärt hat. Nach einer Tabelle von Vulpius bedürfen 10 cc Schwefelkohlenstoff zur völligen Wiederaufhellung der anfänglich entstehenden Trübung von einer Carbolsäure aus

Th. Phenol	Th. Wasser	cc bei 20°
100	5	1,8
100	10	7,0
100	12	10,0
100	14	15,0
100	16	22,5
100	18	37,5
100	20	53,0
100	25	90,0

Vulpius weist ferner auf die Thatsache hin, dass eine flüssige Carbolsäure sich mit einer um so grösseren Menge Wassers zu einer klaren Flüssigkeit mischen lässt, je weniger Wasser sie bereits enthält. Diesen Umstand benutzt auch Th. Salzer[35]) zur Begründung einer Methode, welche für diesen Zweck wohl ausreichend sein dürfte.

Statt des Schwefelkohlenstoffs verwendet G. Looff[36]) Chloroform zur Prüfung des Acid. carbolicum liquefactum.

[33]) Arch. Pharm. [3] XXIV S. 580. Chem. Ind. 1886 S. 286.
[34]) Pharm. Ztg. XXIX S. 797 und Arch. Pharm. CCXXIII S. 33.
[35]) Pharm. Ztg. 1886 No. 1.
[36]) Apoth. Ztg. 1890 S. 263.

Digitized by Google

100 Th. Carbolsäure durch Zusatz von 10 Th. Wasser verflüssigt — das officinelle Acid. carb. liqu. — bleiben beim Vermischen mit dem gleichen Volumen Chloroform klar. Dasselbe ist auch noch der Fall beim Verhältniss 100 : 11, dagegen schon bei 12 Th. Wasser auf 100 Th. Carbolsäure entsteht eine trübe Mischung, die nach einiger Zeit Wasser an der Oberfläche abscheidet. Die Methode ist demnach gut geeignet zur Prüfung des officinellen Präparates.

J. A. Wilson[37]) empfiehlt das Schütteln der Probe mit Schwefelsäure von 48—50 Proc. Säuregehalt und Ablesen der Volumzunahme der letzteren. Er hat das Verfahren verglichen mit der Destillationsmethode und der Methode mit concentrirter Kochsalzlösung. Es ergaben in einem bestimmten Fall

die Destillation	8,6	Proc.	Wasser
- Kochsalzmethode	8,0	-	-
- Schwefelsäuremethode	8,25	-	-

Darnach giebt das Verfahren bessere Resultate als die Ausschüttelung mit Kochsalzlösung, wenn man annimmt, dass die Destillation den wahren Procentgehalt angiebt.

Keines der erwähnten Verfahren gestattet, kleinere Mengen von Kresol und anderen Homologen in der flüssigen Carbolsäure des Handels, welche häufig nur aus den nicht krystallisirbaren Bestandtheilen der Rohsäure des Theeröls besteht, nachzuweisen. Da also die Ursache des flüssigen Zustandes der Carbolsäure sowohl auf einem Gehalt an Wasser, als auch an Homologen des Phenols beruhen kann, so wird es sich empfehlen, neben diesen Mischproben noch eine Wasserbestimmung, entweder nach Hager oder durch einfache Destillation auszuführen, um zu entscheiden, welcher Natur das zu untersuchende Produkt ist. Zeigt sich ein Gehalt an Wasser von ca. 33 Proc., so hat man es mit reiner, verflüssigter Carbolsäure zu thun; ist der Wassergehalt geringer, und die Säure auch nicht in der Lage, nach Schlickum oder Salzer mehr Wasser aufzunehmen, so liegt ein Gemisch von Phenol mit Homologen vor. Die Menge des Gehalts an letzteren ergiebt sich indessen nicht aus diesen Vergleichsproben; um hierüber einigermaassen zuverlässige Anhaltspunkte zu erhalten, wäre es nöthig, derartige Versuche auszuführen mit Gemischen aus reiner, krystallisirter Carbolsäure und einem Kre-

[37]) Chem. News 1890 S. 236.

Digitized by Google

solgemisch aus Theeröl, welches durch wiederholte fraktionirte Destillation von Phenol befreit worden ist. Versuche in dieser Richtung liegen bislang noch nicht vor.

Zur Bestimmung von organischen Säuren, welche bisweilen im Phenol vorkommen, empfiehlt W. Bachmaier[38]) den wässrigen Auszug von Rothholz, welcher durch reine Carbolsäure nur wenig verändert, durch organische Säuren dagegen dauernd entfärbt wird. Mit Hülfe dieser Reaktion lässt sich auch leicht Salicylsäure von Phenol unterscheiden. Anorganische Säuren lassen zunächst ebenfalls die Farbe verschwinden, dieselbe erscheint aber wieder bei weiterem Zusatz von Säure.

Wir haben in Vorstehendem gesehen, dass man überall da, wo es sich um den Desinfektionswerth einer rohen Carbolsäure oder eines Theeröls handelt, am besten eines der besprochenen Extraktionsverfahren anwendet, die Tribromphenolmethode aber in allen solchen Fällen, in denen es auf die Bestimmung geringer Mengen reiner Carbolsäure ankommt, z. B. bei Verbandstoffen, Vergiftungen etc. Zum Zwecke der Extraktion derselben sind verschiedene Wege angegeben worden. Für Verbandstoffe schlägt C. Giacosa[39]) vor, dieselben in ein Rohr zu bringen, das einerseits mit einem Destillationskolben, welcher salzsäurehaltiges Wasser enthält, andererseits mit einem Kühler verbunden ist, und einen Strom säurehaltigen Wasserdampfes darüber streichen zu lassen, bis das Destillat mit Bromwasser keine Reaktion mehr zeigt. Zur Extraktion aus Organen und Körpertheilen hatte Jacquemin das Behandeln derselben mit schwefelsäurehaltigem Wasser und Ausschütteln mit Alkohol, Dragendorff die Destillation mit verdünnter Schwefelsäure und Ausziehen des Destillats mit Aether oder Ligroin vorgeschlagen. Landolt empfahl die Destillation der Untersuchungsobjekte mit Wasserdämpfen unter Zusatz von Schwefelsäure. Diese Methode wird neuerdings auf Grund vielfacher vergleichender Versuche von Beckurts[40]) als die beste empfohlen. Die zerkleinerten und mit Wasser verdünnten Objekte werden mit 2 proc. Schwefelsäure oder Weinsäure angesäuert, und durch dieses zum Sieden erhitzte Gemisch so lange ein Dampfstrom geleitet, als das über-

[38]) Zeitschr. f. analyt. Chem. XXI S. 548.
[39]) Zeitschr. f. physiol. Chem. VI S. 43.
[40]) Pharm. Centralh. 1887 S. 40.

Digitized by Google

gehende Destillat mit Bromwasser noch einen Niederschlag giebt, d. h. noch Phenol enthält. Beckurts erhielt nach dieser Methode 85 bis 95 Proc. des den einzelnen Untersuchungsobjekten zugesetzten Phenols im Destillat wieder. Auch C. Bischoff[41]) empfiehlt die Destillation mit Wasserdämpfen und nachherige Titration mit Bromwasser. Aus den frischen Leichentheilen eines nach dem Verschlucken von etwa 1,5 gr Phenol nach 15 Minuten verstorbenen Mannes wurden folgende Mengen erhalten:

Aus	242 gr	Magen- und Dünndarminhalt	0,1711 gr
„	112 „	Blut	0,0295 „
„	1480 „	Leber	0,0370 „
„	322 „	Niere	0,2010 „
„	508 „	blutfreier Herzmuskel	0,1866 „
„	1445 „	Gehirn	0,3140 „
„	420 „	Gesässmuskel	Spuren
„	12,5 „	Urin	0,0014 „
			0,9406 gr.

Es darf hierbei indessen aber nicht übersehen werden, dass auch die Salicylsäure mit Wasserdämpfen flüchtig ist und gleichfalls mit Bromwasser einen Niederschlag erzeugt.

Für die Untersuchung der Carbolseife hat Allen[42]) folgende Vorschrift angegeben: Man löst 5 gr der Seife in warmem Wasser unter Zusatz von 20 bis 30 cc 10proc. Natronlauge, lässt erkalten und schüttelt mit Aether aus. Den ätherischen Auszug lässt man bei niedriger Temperatur verdampfen und erfährt auf diese Weise das Gewicht der etwa anwesenden Kohlenwasserstoffe. Aus der alkalischen Lösung werden die reinen fettsauren Salze durch conc. Kochsalzlösung als Seife ausgeschieden. Falls die Seife nicht gut coagulirt, fügt man vorher etwas in Wasser gelöstes Palmöl oder Talgseife hinzu. Der Niederschlag wird 2mal mit Salzlösung ausgewaschen und sämmtliche Filtrate, auf einen Liter ergänzt, vereinigt. Nun werden 100 cc der Flüssigkeit (= 0,5 gr Seife) in einem kugelförmigen Scheidetrichter mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, titrirtes Bromwasser zugegeben und geschüttelt; man

[41]) Ber. d. d. chem. Ges. XVI S. 1337. Wagner's Jahresber. 1883 S. 513.

[42]) The Analyst. 1886 S. 103 durch Lunge, Ind. des Steinkohlenth. III. Aufl. S. 348.

Digitized by Google

setzt so lange Bromwasser zu, bis die Flüssigkeit bleibend gelb geworden ist. War die Seife mit krystallisirter Carbolsäure hergestellt, so fällt dieser Niederschlag in schneeweissen krystallisirten Flocken aus; waren aber hauptsächlich Kresole angewendet worden, so ist er milchig und scheidet sich schlecht ab. In diesem Falle ist es zuweilen vortheilhaft, ein bekanntes Gewicht krystallisirter Säure vorher zuzusetzen, da sich der Niederschlag dann rascher absetzt und die Gelbfärbung leichter zu erkennen ist.

Als Bromlösung verwendet man eine Mischung von gesättigtem Bromwasser mit dem doppelten Volum Wasser, welche ungefähr 1 Proc. Brom enthalten wird. Unmittelbar vor dem Titriren muss dieselbe auf Carbolsäure eingestellt werden. Zu diesem Behufe löst man 0,5 gr Carbolsäure (in der gleichen Qualität, wie sie in der Seife enthalten sein soll) und 5 gr carbolsäurefreie Seife in 20 cc 10proc. Natronlauge, fällt, wie angegeben, mit Salzlösung und bringt das Filtrat auf 1 Liter. 100 cc der Lösung werden dann mit Brom titrirt; das verbrauchte Volum an Bromlösung entspricht alsdann 0,05 gr Carbolsäure.

Zur Controle säuert man den Rest der, von der ausgesalzenen Seife abfiltrirten, Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und versetzt mit Bromwasser in geringem Ueberschuss. Dann schüttelt man mit Schwefelkohlenstoff (zuerst 5—10 cc, später je 5 cc) aus, bis dieser sich nicht mehr roth oder gelb färbt und lässt ihn verdunsten. Hierbei hinterbleiben die Bromverbindungen der Phenole; diejenige des reinen Phenols bildet lange, fast farblose Nadeln, deren Gewicht, mit 0,281 multiplicirt, annähernd den Betrag an Phenol angiebt; diejenige aus Kresol ist tief gelb, orange oder roth und zeigt wenig Neigung zum Krystallisiren.

Natürlicherweise lässt sich dieses Verfahren auch zur Analyse der neuerdings vielfach in den Handel gebrachten Desinfektionsmittel, wie Kreolin, Desinfektol, Lysol etc. anwenden. Man muss dabei aber berücksichtigen, dass die Resultate wegen der von Beckurts geäusserten Bedenken, betreffend des Verhaltens des Kresols gegen Brom, nur annähernde sein können.

Ein gewichtsanalytisches Verfahren hat G. Bodländer[43]) bei der Untersuchung von Pearson's Creolin eingeschlagen. Zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe, Phenole, Harz, Fett- und Sulfo-

[43]) Reichs-Med.-Anz. 1888 No. 10 u. 11.

Digitized by Google

säuren wird eine gewogene Probe mit dem gleichen Volum Natronlauge von 1,3 spec. Gewicht verseift, dann mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt; der ätherische Auszug nimmt gleichzeitig noch namhafte Mengen von Phenolkali auf und muss daher durch Schütteln mit schwach alkalischem Wasser davon befreit werden. Der Aether wird abdestillirt, worauf der Rückstand nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Menge der Kohlenwasserstoffe angiebt.

Die von den Kohlenwasserstoffen befreite alkalische Lösung, sowie die Waschwässer der ätherischen Lösung werden vereinigt und mit Schwefelsäure übersättigt. Beim Ausschütteln dieser Flüssigkeit mit Aether gehen die Phenole und organischen Säuren in Lösung. Durch Schütteln mit Sodalösung werden diesem Auszug die Säuren entzogen, und es hinterbleiben nach dem Abdestilliren des Aethers die Phenole, deren Menge nach dem Trocknen über Schwefelsäure gewichtsanalytisch ermittelt werden kann. Der Sodaauszug wird gleichfalls wieder mit Schwefelsäure angesäuert und die organischen Säuren durch Extraktion mit Aether, wie bekannt, bestimmt.

Digitized by Google

Alphabetisches Sachregister.

Abfallschwefelsäure 51, 53.
Aethylalkohol 18.
Aethylschwefelsäure 19.
Aldehyde 88.
Allophansäurephenylester 113.
Ammoniak 85.
Ammoniumnitrit 86.
Anilin 1, 111, 151.
Anisol 12, 113.
Anthracenöl 27.
Anstrichfarbe 145.
Antiseptische Wirkung 121.
Anwendung der Carbolsäure 118.
Apparate zur Extraktion 33.
Aseptol 126.
Aurin 113.
Azofarbstoffe 131.

Barytsalze der Phenole 68.
Basische Steine 131.
Behrens' Verfahren der fraktionirten Extraktion 30.
Benzarsinsäure 13.
Benzidam 1.
Benzoëharz 13.
Benzoësäure 66.
Benzylalkohol 21.
Betanaphtol 151.
Betriebsresultate 95.
Bestimmung der Carbolsäure 155.
Bibergeil 4.
Bicarbonat 61.
Bisulfat 55.
Boboeuf's Verfahren 25.
Borneol 150.
Brandharze 45.
Brenzcatechin 4, 13, 16, 109.
Brunolsäure 1, 3.
Buchenholztheerkreosot 4.
Butylalkohol 20.

Carbolgaze 127.
Carbolineum 145.
Carbolkalk 158.
Carbolpastillen 137.
Carbolseife 142, 186.
Carbolöl 27.
Carbolsäure, Eigensch. u. Verhalten 102.
Carbolsaurer Kalk 141.
Carbolsäurepulver 138, 176.
Carbolsäurepapier 142.
Carbolsäuretafeln 142.
Carbolsäurelösungen 133.
Carbolsäurepräparate 132.
Carbolsäure, synthetische 14.
Carvacrol 64.
Castoreum 4.
Centrifuge zum Schleudern der Krystalle 82.
Charakteristik der Carbolsäure 14.
Chinaldin 2.
Chinasäure 13.
Chinolin 2.
Chloranil 113.
Chlorchinone 4, 108.
Chlorphenole 113.
Chlorxylone 4.
Cholsäure 13.
Chromalinfarben 145.
Chrysamin 69.
Constitution des Phenols 14.
Contraktion beim Lösen der Carbolsäure 102.
Corallin 109.

Digitized by Google

Crace-Calvert's Verfahren 25.
Creolin 134, 187.
Creolin-Anstrich 137.
Creolin-Cementkalk 137.
Creolingaze 137.
Creolinseife 137.
Creolinwasser 137.

Dampfüberhitzer nach Lehmann 75.
Denaturirung 131.
Desinfektion 119.
Desinfektionspulver 138, 176.
Desinfektol 134, 187.
Desodorisirung 119.
Diazophenol 112.
Diphenole 110.
Diphenyläther 110.
Diphenylamin 111.
Diphenylenoxyd 109.
Diphenylensulfid 109.

Eastman's Verfahren zur Extraktion der Carbolsäure aus Theer 44.
Ebell's Untersuchungen über die Rothfärbung der Carbolsäure 87.
Eosine 114.
Entwässerung der Carbolsäure 67.
Erdöl 5.
Erstarrungspunkt der Carbolsäure bei Kresolgehalt 93.
Essigsäure 18.
Extraktion der Carbolsäure 28.

Fällung der Carbolsäure 49.

Gelenkheber 62.
Geruch der Carbolsäure, Intensität desselben 114.
Geschichte der Carbolsäure 1, 24.
Girard & De Laire's Apparat zur Rektifikation der Carbolsäure 72.
Glaubersalzgewinnung 56.
Glycerin 12.
Guajacol 4, 151.

Handelssorten der Carbolsäure 116.
Harn 5.
Harzseife 136.
Hausschwamm 129.
Hexachlorxylon 4.
Hippursäure 5.
Homobrenzcatechin 4.
House preservatory 129.
Hübner's Mischapparat 53.
Hydrochinon 16.
Hydrochinonäther 108.
Hydroparacumarsäure 7.
Hydrophenoketon 114.

Jacobi's Mischapparat 36.
Indican 5.
Indigo, Destillationsprodukte 1.

Kalilauge zur Extraktion 29.
Kalkmilch zur Extraktion 28, 29.
Kampher 13.
Kneights & Gall's Verfahren zur Extraktion der Carbolsäure 44.
Kohlenwasserstoffe, Abscheidung derselben 46.
Kohlensäure zur Fällung 58.
Kohlensäurewaschapparat 61.
Koksofentheer 95.
Koppeschaar's Methode zur Bestimmung des Phenols 156.
Körting's Dampfstrahlapparat 59.
Kresol 4.
Kreosot aus Buchenholztheer 3.
Kreosotöl 27, 98, 180.
Kreosol 4, 64, 67.
Kresolschwefelsäuren 5.
Kresolin 134.
Kresotinsäuren 69.
Krystallin 1.
Krystallisirbare Carbolsäure, Bestimmung derselben 174.
Krystallsoda, Gewinnung 61.
Kyanol 1.

Landwirthschaft, Carbolsäure in der 127.
Laurent's Verfahren 27.
Lederbereitung mit Carbolsäure 130.
Lehmann's Destillationsapparat mit überhitztem Dampf 76.
Leichtöl 26, 98.
Leukol 1.
Liebermann's Phenolfarbstoff 151.
Lister's Verband 116, 127.
Löslichkeit der Carbolsäure 105.
Lowe's Verfahren 25.
Lowe & Gill's Patent 91.
Luftmischer von Körting 41.
Lysol 134, 187.

Mälzerei, Carbolsäure in der 129.
Mansfield's Verfahren 25.
Marzell's Mittheilungen 72.

Digitized by Google

Melinit 131.
Menthol 150.
Mesitylol 64.
Metakresol 151.
Metalle, Verhalten gegen Carbolsäure 86.
Methylendiphenylenoxyd 110.
Müller's Verfahren zur fraktionirten Fällung 52.

Nachweis der Carbolsäure 146.
Naphtalin 25, 85, 167.
Naphtole 65.
Natronlauge zur Extraktion 29.

Orcin 22.
Orthoameisensäurephenyläther 113.
Orthokresol 6, 150.
Orthooxybenzaldehyd 113.
Orthooxybenzylalkohol 113.
Orthophenolsulfosäure 13, 111.
Oxalsäure aus Phenol 108, 169.
Oxyazobenzol 113.
Oxybenzoësäure 110.
Oxyde, Verhalten gegen Carbolsäure 87.
Oxyhydrochinon 17.
Oxyphenylessigsäure 7.

Pankreas, Fäulnissprodukte 7.
Paraäthylphenol 7.
Parakresol 6, 7.
Paraoxybenzaldehyd 113.
Paraoxybenzoësäure 7, 113.
Paraoxybenzylalkohol 113.
Paraoxyphenylessigsäure 7.
Pelosin, chromsaures 13.
Pentachlorxylon 4.
Petroleum, kaukasisches 5.
Pikrinsäure 3, 112, 131.
Pinus sylvesris 5.
Phenacetolint 110.
Phenochinon 108.
Phenol aus Benzol 12.
— aus Essigsäure und Acetylen 12.
— Reinigung durch das Hydrat 90.
— absolutum 116.
Phenolfarbstoff, Liebermann's 151.
Phenolglycereïn 114.
Phenolhydrat 26, 90.
Phenolith 141.
Phenolphtaleïn 114.
Phenolsäure 2.
Phenolschwefelsäuren 5.
Phenolsulfosäuren 5, 19.
Phenoltrisulfosäure 112.
Phensäure 2.
Phenyläther 110, 111, 113.
Phenylalkohol 18.
Phenylhydrat 3.
Phenylige Säure 2.
Phenylphosphorsäuren 110.
Phenylsäure 2.
Phenylsulfid 109.
Phloroglucin 17, 22, 110.
Phtaleïne 114.
Preise der Carbolsäure in verschiedenen Jahren 100.
Produktionsverhältnisse 99.
Pseudocumenol 64.
Pyrogallol 17.
Pyrokresole 65.
Pyrrol 1.

Quercit, Reduktionsprodukte 13.

Reaktionen der Carbolsäure 146.
Rektifikation der Carbolsäure 70.
Reinigung des Phenolnatron 45
Resorcin 16, 22, 110, 151.
Riehm's Patent 68.
Rohe Carbolsäure 63.
Rosanilin 13.
Rosolsäure 1, 2, 68, 109, 113, 151.
Rossmässler's Mischapparat 38.
Röthung des Phenols 58, 85.
Rübensaft, Conservirung 128.
Runge's Verfahren 45.

Salicon 2.
Salicylsäure 110, 113, 131, 150.
Salole 131.
Salzsäure zur Fällung 57.
Sapocarbol 133.
Schiffsanstrich 145.
Schnitzler's Verfahren 47.
Schwefelsäure zur Fällung 50.
Schweflige Säure zur Fällung 54.
Schwefelverbindungen, Entfernung von 79.
Schwefelwasserstoff zur Fällung 61.
Schweröl 26.
Smith, Watson's Mittheilungen 75.
Sodaregenerirung 54, 58.
Sozolsäure 126.
Spirol 2.
Staveley's Verfahren 43.
Sulfogerbsäuren 131.

Digitized by Google

Theerchinolin 2.
Theeröle 97, 164.
Theersäuren 164.
Thiophen 88.
Thiophenol 109.
Thirion & de Mastaing's Mischapparat 37.
Thymol 22, 64, 150, 151, 152.
Tidy's Verfahren zur Bestimmung der Theersäuren 169.
Tribromphenolbrom 111, 161.
Tribromphenolreaktion 151.
Tyrosin 7.

Ueberschmelzen des Phenols 102.
Unterscheidung der Carbolsäure von andern Phenolen 148.

Verflüssigte Carbolsäure 181.
Verpackung der Carbolsäure 117.
Vorlauf der Steinkohlentheerdestillation 26.

Waschblau, desinficirendes 144.
Wassergehalt der Carbolsäure 180.
Wirkungen der Carbolsäure auf Thier- und Pflanzenkörper 115.

Xanthorrhaea hastilis 13.
Xylenole in der Rohcarbolsäure 64.

Zuckerfabrikation, Anwendung der Carbolsäure in der 128.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) Berlin N.

Digitized by Google

Digitized by Google

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY
BERKELEY

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE
STAMPED BELOW

Books not returned on time are subject to a fine of 50c per volume after the third day overdue, increasing to $1.00 per volume after the sixth day. Books not in demand may be renewed if application is made before expiration of loan period.

JUN 28 1919

50m-7,'16

YC 18411

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google